

Bindungssituation in NHC- und Phosphin-Komplexen $[(L)_m(E_mH_n)]$ ($m = 1, 2$; $n = 0 - 4$) der Gruppen 13 – 15 und ihre Anwendbarkeit als lösliche Wasserstoffspeicher

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl. Chem.

Nicole Holzmann

aus

Frankfurt am Main

Marburg, 2013

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180) als
Dissertation angenommen am 13.12.2013.

Abgabedatum: 08.11.2013

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2013

En Garde pour la prochaine Reprise

ALLEZ!

Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei allen Menschen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Betreuer, Prof. Dr. Gernot Frenking, danke ich nicht nur für die interessante Aufgabenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und die Bereitstellung der Arbeitsbedingungen, sondern auch für die Freiräume, die er mir gewährte, die Möglichkeiten zur selbstständigen Forschung und dafür, dass er auch in schwierigen fachlichen Diskussionen immer meine Meinung respektierte.

Ich danke außerdem allen experimentellen Kooperationspartnern, mit denen ich in den letzten Jahren zusammenarbeiten durfte. Besonders seien Cameron Jones und seine Mitarbeiter erwähnt, deren experimentelle Arbeit den Grundstein für meine theoretischen Untersuchungen bildete.

Vielen Dank an Martin Schwarzer, Catharina Goedecke und besonders Moritz von Hopffgarten und Thomas Horstmeyer für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Außerdem Prof. Dr. von Hänisch für die Erstellung eines Zweitgutachtens.

Ein ganz großer Dank geht an Reuti, der mit seinem technischen Beistand immer dafür sorgt, dass sich die Welt wieder weiterdreht. Und für seine nimmerleere Keksdose. Außerdem Gerda Jansonius und Andrea Tschirch für die Hilfe mit allen möglichen und unmöglichen Formalia.

Für die tolle Atmosphäre im Büro danke ich Moritz von Hopffgarten, Martin Schwarzer und Markus Hermann, sowie unseren zahlreichen temporären Büro Gästen. Auch den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern und Gästen des AK Frenking und AK Tonner: Adrian, Ai Nhung, Alexey, Andreas, Catharina, Catharine, Charity, Claudia, Deepa, Diego, Elena, Israel, Leonie, Marc, Param, Paul, Peter, Phil, Ralf, René, Susmita und Praktis. Vielen Dank für all die netten privaten Gespräche, fachlichen Diskussionen, Hilfe und Rat. Für Filmabende, Doppelkopf, Konferenzgelage und andere Action. Und für den ganzen Kuchen.

Aus ganzem Herzen danke ich meinem Freund Thomas, der immer für mich da ist und mich immer wieder aufrichtet, der meine Launen aushält und mir nicht krumm nimmt. Ohne Dich wäre diese Arbeit eine unendlich viel schwierigere Aufgabe gewesen.

Marburg im November 2013

Nicole Holzmann

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1 Brennstoffzellen und H ₂ -Speicherung	1
1.2 Lösliche [(L) ₂ (Mg ₂)]-Systeme als Wasserstoffspeicher	4
1.3 Ligandenstabilisierte Hauptgruppendifimere [(L) ₂ (E ₂ H _n)]	6
2. Fragestellung	9
3. Theoretische Grundlagen	11
3.1 Die Schrödinger-Gleichung	11
3.2 Hartree-Fock-Näherung	12
3.3 Berechnung der Korrelationsenergie	15
3.3.1 Konfigurationswechselwirkung (CI)	16
3.3.2 Coupled-Cluster (CC)	17
3.3.3 Störungstheorie	18
3.3.3.1 SCS-MP2	19
3.4 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	20
3.4.1 Austausch-Korrelations-Funktional	22
3.4.2 RI-Näherung	23
3.5 Relativistische Effekte	24
3.6 Basissätze und effektive Kernpotentiale	27
3.7 Geometrieoptimierung	29
3.8 Analyse der chemischen Bindung	31
3.8.1 Energiedekompositionsanalyse (EDA)	31
3.8.2 Natural Orbitals for Chemical Valence (NOCV)	33
3.8.3 Natural Bond Orbital (NBO)	35
4. Verwendete Methoden	37
5. Ergebnisse und Diskussion	39
5.1 Hydrierung des Magnesium-Dimers [(L) ₂ (Mg ₂)]	39
5.1.1 Geometrien und Energien	41
5.2 [(L)(EH ₃)]- und [(L) ₂ (E ₂ H _n)]-Systeme (n = 4, 2, 0) der Gruppe 13	43
5.2.1 Systeme mit Carben-Ligand (L = NHC)	44
5.2.1.1 Geometrien und Energien	45

5.2.1.2 Bindungsanalysen.....	50
5.2.1.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung	50
5.2.1.2.2 NBO-Analyse	70
5.2.1.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung	75
5.2.2 Systeme mit Phosphin-Ligand (L = PMe ₃).....	80
5.2.2.1 Geometrien und Energien.....	82
5.2.2.2 Bindungsanalysen.....	85
5.2.2.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung	85
5.2.2.2.2 NBO-Analyse	104
5.2.2.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung	109
5.3 [(L)(EH ₂)]- und [(L) ₂ (E ₂ H _n)]-Systeme (n = 2, 0) der Gruppe 14	117
5.3.1 Systeme mit Carben-Ligand (L = NHC)	118
5.3.1.1 Geometrien und Energien.....	118
5.3.1.2 Bindungsanalysen.....	123
5.3.1.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung	123
5.3.1.2.2 NBO-Analyse	142
5.3.1.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung	147
5.3.2 Systeme mit Phosphin-Ligand (L = PMe ₃).....	154
5.3.2.1 Geometrien und Energien.....	154
5.3.2.2 Bindungsanalysen.....	157
5.3.2.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung	157
5.3.2.2.2 NBO-Analyse	169
5.3.2.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung	174
5.4 [(L)(EH)]- und [(L) ₂ (E ₂)]-Systeme der Gruppe 15.....	179
5.4.1 Systeme mit Carben-Ligand (L = NHC)	180
5.4.1.1 Geometrien und Energien.....	180
5.4.1.2 Bindungsanalysen.....	184
5.4.1.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung	184
5.4.1.2.2 NBO-Analyse	198
5.4.1.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung	203
5.4.2 Systeme mit Phosphin-Ligand (L = PMe ₃).....	208
5.4.2.1 Geometrien und Energien.....	208
5.4.2.2 Bindungsanalysen.....	211
5.4.2.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung	211

5.4.2.2.2 NBO-Analyse	221
5.4.2.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung	224
5.5 Fazit und Ausblick zur Eignung der untersuchten Komplexe und dem Design neuer Komplexe in der Wasserstoffspeicherung	229
6. Zusammenfassung	233
7. Summary	239
8. Literaturverzeichnis	243
A. Abkürzungsverzeichnis	255
B. Geometrien und Energien berechneter Moleküle	257
C. Akademischer Lebenslauf	259

1. Einleitung

Aus einem aktuellen Bericht der OECD (*Organisation for Economic Co-Operation and Development* – Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) geht hervor, dass die globalen CO₂-Emissionen zwischen 1971 und 2010 um insgesamt 115% gestiegen sind. Während 1971 noch die Hälfte der gesamten Emissionen durch Elektrizität, Wärmeerzeugung und Transport zustande kamen, lag deren Anteil 2010 bereits bei zwei Dritteln^[1]. Eine emissionsarme Option um dem weltweiten Energiehunger beizukommen ist der Betrieb von Atomkraftwerken. Aufgrund folgenschwerer Unfälle in der Vergangenheit, entschieden sich neben Deutschland^[2] inzwischen die Regierungen zahlreicher Länder für einen vollständigen Ausstieg bzw. eine Reduzierung der Atomenergie. Saubere und sichere Energieversorgung zu bezahlbaren Kosten ist derzeit nicht nur ein Thema der Politik und von großem öffentlichem Interesse, sondern auch ein Gegenstand intensiver Forschung. Neben dem Ausbau und der Optimierung erneuerbarer Energien ist dabei auch der Ersatz des Erdöls als Energieträger gefragt. Dieser fossile Brennstoff hat neben seinem CO₂-Ausstoß auch den Nachteil einer nur endlichen Verfügbarkeit. Eine Alternative stellt die Verwendung von Wasserstoffgas H₂ dar.

1.1 Brennstoffzellen und H₂-Speicherung

Insbesondere in der Automobilindustrie, deren Produkte einen Hauptverbraucher von Erdöl ausmachen, wurde in den letzten Jahren stark in die Erforschung von erdölunabhängigen Technologien investiert. Ein vielversprechender Kandidat ist die Brennstoffzelle, eine galvanische Zelle, in der Wasserstoff anodisch oxidiert wird (1.1) während an der Kathode Sauerstoff reduziert wird (1.2). Das Endprodukt der Gesamtreaktion (1.3) ist je ein Äquivalent Wasser pro eingesetztem Wasserstoffmolekül H₂. Auf diese Weise lässt sich der Brennstoff H₂ in elektrische Energie umwandeln.



Inzwischen sind verschiedene Typen von Brennstoffzellen bekannt. Die *Alkaline Fuel Cell* (AFC) verwendet flüssiges Kaliumhydroxid als Elektrolyt und kann bei 80 bis 200 °C betrieben werden.

Phosphorsäure ist der Elektrolyt bei der *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC), der bislang kommerziell erfolgreichsten Brennstoffzelle. Bei der *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) kommt stattdessen eine feste Polymere Membran für den Kationenaustausch zum Einsatz. Diese Methoden zeigen allerdings eine hohe Sensibilität gegenüber Verunreinigungen des Brennstoffs. Eine Variation der PEMFC ist die *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC), die aber anstatt mit H_2 mit Methanol betrieben wird und daher nicht ohne CO_2 -Emissionen auskommt. Außerdem ist die erreichte Energiedichte deutlich geringer als bei PEMFC. Die *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC), deren Elektrolyt aus einer Schmelzmischung von Alkalicarbonaten besteht, und die *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) mit einem festen Keramikelektrolyten aus Yttrium- und Zirkoniumoxiden können nur bei sehr hohen Temperaturen betrieben werden^[3,4].

Wasserstoff hat gegenüber dem aus Erdöl gewonnenen Benzin einige entscheidende Vorteile. Dazu gehört die höhere Energiedichte: 3 kg Benzin liefern die gleiche Energie wie 1 kg H_2 . Während bei dieser Menge Benzin etwa 9 kg CO_2 frei werden ist H_2 nach seiner Herstellung komplett frei von Emissionen^[5]. Jedoch ist Wasserstoffgas sehr flüchtig und die Kompression, sowie die Verflüssigung ist im Vergleich zu anderen Gasen ungewöhnlich teuer^[6]. Um beispielsweise ein durchschnittliches Automobil über 500 km zu fahren würde eine Menge von 5 – 6 kg Wasserstoff benötigt. Unter Normalbedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) entspräche dies einer Tankfüllung von über 60 m³ und wäre damit für den Einsatz an einem Automobil unpraktikabel^[7]. Durch Kompression bei 350 bar kann eine Kapazität von 23 kg/m³ und bei Erhöhung des Druckes auf 700 bar können 37 kg pro Kubikmeter erreicht werden. Bei höheren Drücken weicht das Verhalten des Gases zu stark von der eines idealen Gases ab, so dass die steigenden Anforderungen an den Tank nicht die geringe Steigerung von speicherbarem H_2 rechtfertigen. Eine Alternative zum Betrieb bei hohen Drücken ist der Einsatz von flüssigem Wasserstoff. Die speicherbare Menge steigt dadurch auf 50 – 70 kg/m³, jedoch ist dafür eine Kühlung auf etwa -250 °C notwendig^[8].

Darüber hinaus bestehen verschiedene Möglichkeiten, H_2 durch physikalische oder chemische Adsorption zu speichern. Die Physisorption, bei der die Interaktion zwischen Adsorbant und Adsorbat auf van der Waals-Kräften beruht, hat gegenüber der Chemisorption Vorteile in der totalen Reversibilität und höheren Geschwindigkeit der Adsorption bzw. Desorption^[9]. Zu den bekannteren physisorptiven Adsorbanten gehören unter anderem Zeolithe, verschiedene Kohlenstoffmaterialien oder MOFs (*Metal-Organic Frameworks*). Zeolithe sind kristalline microporöse Materialien, die meist aus einem Alumosilikatgerüst bestehen und in deren Poren bei

unterschiedlichen Temperaturen Wasserstoff gespeichert werden kann. Doch auch trotz der Möglichkeit die Porengröße und die Adsorptionsfähigkeit durch die Zusammensetzung des Zeolithes zu steuern^[10], reichen die bisher erzielten Speicherkapazitäten nicht für technische Anwendungen aus. Dasselbe Problem taucht bei Adsorption von Kohlenstoffnanoröhren oder Graphenfolien auf^[8]. Vielversprechender ist der Einsatz von MOFs, in denen Metallionen oder Metallcluster über Carboxylgruppen mit starren organischen Molekülen verbunden sind. Auch hier ist es möglich die Porengröße und Adsorptionsfähigkeit durch Modifizieren der organischen Linker und eingesetzter Metalle zu verändern. Bereits 2003 wurden auf diese Weise von Yaghi *et al.* Wasserstoffadsorptionen von 4.5 Massenprozent bei -196 °C in MOF-5, ZnO_4 -(1,4-Benzoldicarbonsäure)₃, erreicht^[11]. Jedoch geht auch hier die Adsorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur stark zurück. Außerdem neigen die komplizierten MOF-Strukturen zur Zersetzung, sodass auch die technische Anwendung von MOFs in naher Zukunft nicht zu erwarten ist^[9].

Anders als bei der Physisorption muss bei der Chemisorption die Aktivierungsenergie zum Bindungsbruch der H–H-Bindung überwunden werden. Ob die Aktivierungsbarriere hoch oder niedrig ist und der Potentialtopf der Adsorbant–H-Bindung tief oder flach ist, bestimmt die Stabilität der gebildeten chemischen Bindung. Eine stabile Bindung erleichtert die längerfristige Speicherung von Wasserstoff und die Handhabung, ist die Bindung allerdings zu stabil, so ist die Adsorption unter den Betriebsbedingungen non-reversibel^[12]. Letzteres Problem taucht beispielsweise bei der Verwendung von Amino-Boranen wie $\text{H}_3\text{N–BH}_3$ oder $\text{H}_3\text{N–B}_3\text{H}_7$ auf. In diesen Verbindungen sind 19.6 bzw. 17.8 Massenprozent H_2 enthalten, die mit einem Katalysator wie Rhodium in Wasser unter Erwärmung auf ca. 130 °C umgesetzt werden können. Für die Regenerierung der deadsorbierten Produkte konnte bisher aber keine praktikable Lösung gefunden werden^[8,12]. Eine der vielversprechenderen Methoden zur chemisorptiven Wasserstoffspeicherung sind Amid/Imid-Systeme. Bei Verwendung von leichten Alkali- und Erdalkalimetallen wie einer 1 : 2-Mischung aus LiNH_2 und LiH , die bei hohen Temperaturen über 200 °C schrittweise zu LiN_3 und zwei Äquivalenten H_2 reagiert, können hohe Speicherkapazitäten erreicht werden^[13]. Zu solchen Komplexhydriden, die in der Regel eine Kombination von Wasserstoff und leichten Metallen der Gruppe 1 bis 3 sind, gehören auch Alanate, Borohydride und Alane^[14].

Eines der Elemente, welches aufgrund seiner geringen Atommasse als geeignet für die Wasserstoffspeicherung in seinen Hydriden gilt, ist Magnesium. In MgH_2 beträgt die Menge speicherbaren Wasserstoffs 7.7 Massenprozent. Des Weiteren handelt es sich bei Magnesium um

ein gut verfügbares, zugängliches und vor allem kostengünstiges Material. Die Bildung von MgH_2 aus gasförmigem H_2 und Magnesiummetall ist bei Normaldruck nur bei Temperaturen um die $300\text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen. Dotierung von Magnesium mit Übergangsmetallen verbessert die Aufnahme von Wasserstoff, jedoch zu Lasten der Speicherkapazität. Ein anderer Ansatz ist das Kugelmahlen von Magnesium zu Partikeln von etwa 10 nm Größe, bei dem die Adsorptionstemperatur um die Hälfte auf ca. $150\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden kann. MgH_2 -Cluster solcher Größen enthalten etwa 100000 Atome und konnten daher rechnerisch bisher nicht erfasst werden. Aufgrund dessen erweisen sich mechanistische Untersuchungen bisher als schwierig^[15].

1.2 Lösliche $[(\text{L})_2(\text{Mg}_2)]$ -Systeme als Wasserstoffspeicher

Bereits 2007 stellten Jones *et al.* stabile Magnesium(I)-Verbindungen mit Mg-Mg -Bindungen als lösliche Systeme $[(\text{L})_2(\text{Mg}_2)]$ vor. Neben $[(\text{Priso})_2(\text{Mg}_2)]$ ($\text{Priso} = [(\text{Ar})\text{NC}(\text{NPr}^i)_2\text{N}(\text{Ar})]^-$ mit $\text{Pr}^i = \text{Isopropyl}$) konnte die in dieser Arbeit untersuchte Verbindung $[(\text{Nacnac})_2(\text{Mg}_2)]$ ($\text{Nacnac} = [(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]^-$ mit $\text{Mes} = \text{Mesityl}$) synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 1). Diese Moleküle zeigen sich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, sind aber thermodynamisch stabil und zerfallen erst bei Temperaturen über 170 bzw. $300\text{ }^\circ\text{C}$ ^[16].

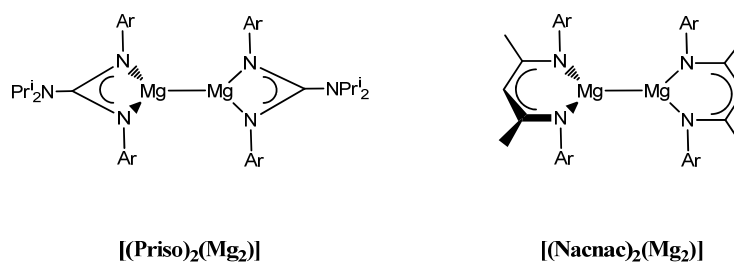


Abbildung 1: $[(\text{Priso})_2(\text{Mg}_2)]$ und $[(\text{Nacnac})_2(\text{Mg}_2)]$.

Aus diesen Verbindungen wurden dann stabile Addukte mit verschiedenen Lewisbasen synthetisiert. Daneben gelang die Herstellung des überbrückten Hydrids $[(\text{Nacnac})_2(\text{Mg}_2\text{H}_2)]$, jedoch zunächst nur aus monomerem $[(\text{Nacnac})(\text{Mg}^n\text{Bu})]$ (mit $^n\text{Bu} = n\text{-Butyl}$) unter Verwendung von PhSiH_3 in Hexan (Abbildung 2)^[17].

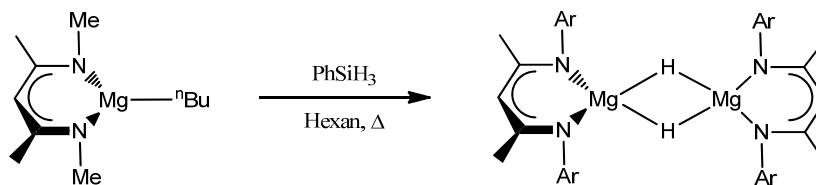


Abbildung 2: Synthese von $[(L)_2(Mg_2H_2)]$ aus $[(Nacnac)(Mg^nBu)]$.

Die Ausweitung der verwendeten Liganden^[18] bzw. Vorläufer^[19], der Einsatz der Dimere als Reduktionsmittel^[20] und die Verwendung weiterer Elemente der Gruppe 2^[21] führten zu zahlreichen neuen Verbindungen und Anwendungsmöglichkeiten. Die direkte Hydrierung der Dimere $[(L)_2(Mg_2)]$ war zunächst nur theoretisch betrachtet worden^[22] und erwies sich aufgrund der hohen Barriere lediglich bei hohen Temperaturen und hohem H_2 -Druck als möglich^[16,19]. Erst beim Einsatz des Aluminiumhydridkomplexes $[(NHC^{Dipp})(AlH_3)]$, dem thermodynamisch stabilen Addukt von AlH_3 und dem mit 2,6-Diisopropylphenyl substituierten N-Heterocyclischem Carbenliganden, als alternative Wasserstoffquelle konnte die Hydrierung bei 80 °C in Benzol/Hexan erreicht werden (Abbildung 3). Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt über 70%^[23].

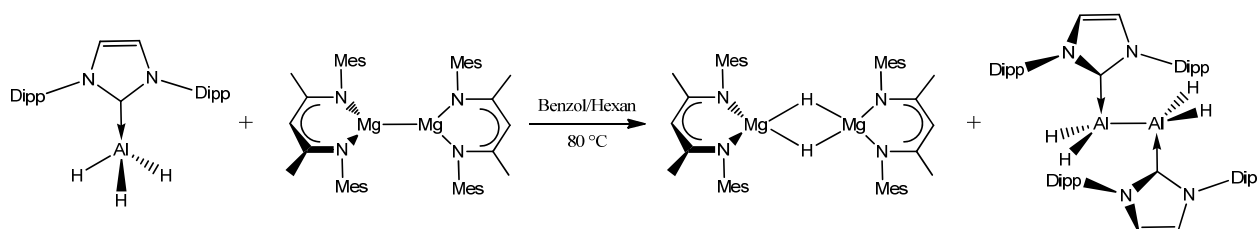


Abbildung 3: Hydrierung von $[(Nacnac^{Mes})_2(Mg_2)]$ mit $[(NHC^{Dipp})(AlH_3)]$ zu $[(Nacnac^{Mes})_2(Mg_2H_2)]$ und $[(NHC^{Dipp})_2(Al_2H_4)]$.

Die Desorption von Wasserstoff in $[(Nacnac^{Mes})_2(Mg_2H_2)]$ erweist sich aber weiterhin als schwierig und konnte bisher nur mit Kalium als Reduktionsmittel in Toluol erreicht werden. Neben dem hydrierten Magnesium(I)-Dimer wird auch das bisher unbekannte ligandenstabilisierte Dialan $[(NHC^{Dipp})_2(Al_2H_4)]$ erhalten. Da sowohl beim Magnesium(I)-Dimer als auch bei den Aluminiumverbindungen ein Wasserstofftransfer stattfindet, sind beide potentielle Kandidaten für die Wasserstoffspeicherung. Die in Abbildung 3 gezeigte Reaktion soll in dieser Arbeit untersucht werden. Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Nebenprodukt $[(NHC^{Dipp})_2(Al_2H_4)]$ und analogen Verbindungen.

1.3 Ligandenstabilisierte Hauptgruppendifimere $[(L)_2(E_2H_n)]$

2008 gelang Robinson *et al.* die Synthese und Isolierung von NHC^{Dipp} -stabilisiertem Si_2 in $[(NHC^{Dipp})_2(Si_2)]$ (Abbildung 4)^[24]. Dieser Fund ist deswegen so besonders, weil auf diese Weise ein ansonsten nicht isolierbares Molekül wie Si_2 , in dem die Siliziumatome die formale Oxidationsstufe 0 haben, durch die Donierung von Elektronen von einem Liganden und der damit einhergehenden Ausbildung von Donor-Akzeptorverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden kann. Eine ähnliche Bindungssituation mit Oxidationsstufen von 0 wird sonst vornehmlich in vergleichbaren Dimeren von Übergangsmetallen gefunden^[25]. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung des Monomers $[(NHC^{Dipp})(SiCl_4)]$ mit vier Äquivalenten Kaliumgraphit (KC_8) in THF bei Raumtemperatur. Der Austausch des Lösungsmittels durch Hexan und der Einsatz zweier weiterer Äquivalente Kaliumgraphit ergab außerdem die zweifach chlorierte Verbindung $[(NHC^{Dipp})_2(Si_2Cl_2)]$.

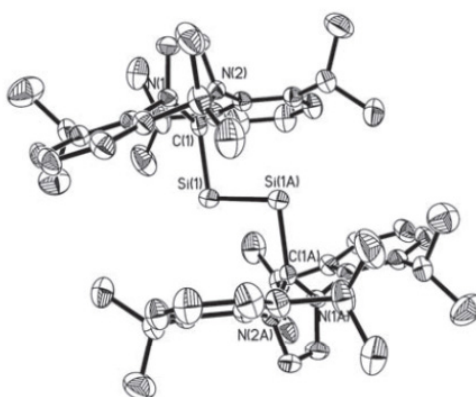


Abbildung 4: Kristallstruktur von $[(NHC^{Dipp})_2(Si_2)]$.

In den folgenden Jahren wurden die schwereren Homologen $[(NHC^{Dipp})_2(Ge_2)]$ ^[26] und $[(NHC^{Dipp})_2(Sn_2)]$ ^[27] gefunden, während die analoge Bleiverbindung bis heute unbekannt ist. Auch der entsprechende Kohlenstoffkomplex ist bisher experimentell nicht zugänglich. Die Untersuchung solcher Komplexe ist aber auch deswegen interessant, weil sie bei der Beantwortung von Fragen nach der Bindungssituation in Molekülen E_2 behilflich sein kann. So wird beispielsweise aktuell die Frage der Bindungsordnung in C_2 stark diskutiert und ist noch nicht eindeutig geklärt^[28-31].

Bereits vor der Entdeckung des Komplexes $[(NHC^{Dipp})_2(Al_2H_4)]$ durch Jones *et al.* wurden in der Gruppe um Gregory Robinson die analoge Borverbindung $[(NHC^{Dipp})_2(B_2H_4)]$ ^[32] und die um ein

Äquivalent H_2 weniger hydrierte Verbindung $[(NHC^{Dipp})_2(B_2H_2)]^{[33]}$ synthetisiert. Dies erfolgte ebenfalls durch Reduktion des entsprechenden halogenierten Monomers $[(NHC^{Dipp})(BBr_3)]$ mit Kaliumgraphit in Diethylether. Kürzlich gelang die Herstellung von $[(NHC^{Dipp})_2(B_2)]$ von Holger Braunschweig^[34] (Abbildung 5) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über die Zwischenstufe $[(NHC^{Dipp})_2(B_2Br_4)]$ mit Naphthylsodium als Reduktionsmittel.

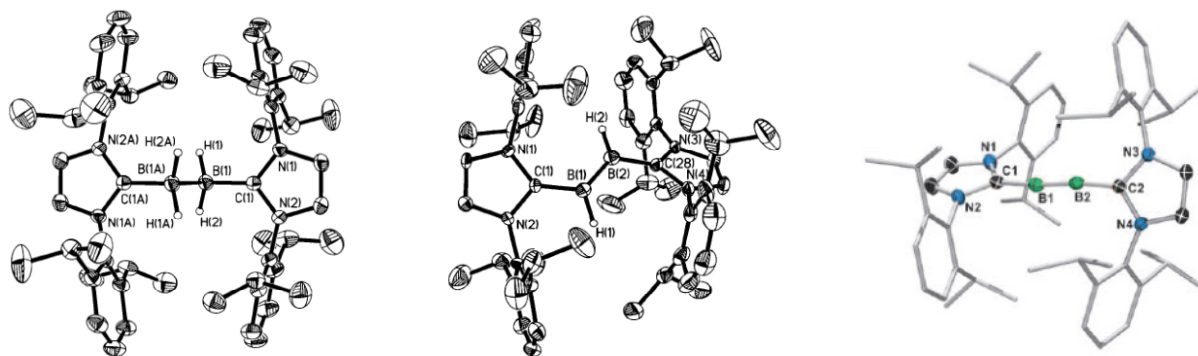


Abbildung 5: Kristallstrukturen von $[(NHC^{Dipp})_2(B_2H_n)]$ ($n = 4, 2, 0$).

Von den schwereren Gruppe 13-Elementen sind bisher nur vergleichbare Halogenderivate in der Literatur zu finden. Dazu gehören die $[(NHC^{Mes})_2(In_2Br_4)]$ und $[(NHC^{Dipp})_2(In_2Cl_2)]^{[35]}$, sowie diverse Verbindungen $[(L)_2(Ga_2In_4)]^{[36]}$ und $[(NHC^{Mes})_2(Ga_2Cl_2)]^{[37]}$.

Schon seit den 60er/70er Jahren sind entsprechende Dimere für das Element Stickstoff bekannt. Synthetisiert wurden damals bereits Carbenkomplexe^[38,39] und Phosphinkomplexe^[40]. Erst 2008 und 2010 folgten carbenstabilisiertes Diphosphor $P_2^{[41]}$ und der Arsenkomplex $[(NHC^{Dipp})_2(As_2)]^{[42]}$.

Neben der Donor-Akzeptorbindung ist auch die Betrachtung der Stärke und Multiplizität der E–E-Bindung in diesen und ähnlichen Hauptgruppenkomplexen von großem Interesse^[43,44]. In diesem Zusammenhang sind auch Geometrietrends bei anderen Hauptgruppendifimeren mit E–E-Bindungen von Bedeutung. So zeigen sich bei leichteren Hauptgruppenelementen E meist planare oder lineare Strukturen während in ihren schwereren Homologen oft eine pyramidalisierte Koordination an E bzw. eine gewinkelte Struktur vorliegt^[45,46].

Diese Komplexe und Aspekte werden im Folgenden in dieser Arbeit untersucht.

2. Fragestellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollen Verbindungen $[(L)_m(E_nH_n)]$ (mit $m = 1, 2$; $n = 0 - 4$; $L = \text{NHC}, \text{PMe}_3$) der Gruppen 13 bis 15 mithilfe quantenchemischer Verfahren bezüglich ihrer Bindungssituation untersucht werden. Hauptaugenmerk liegt auf der Betrachtung der Donor-Akzeptor-Bindungen der Komplexe. Trends innerhalb der einzelnen Gruppen, zwischen den Gruppen, sowie zwischen dem N-Heterocyclischen Carbenliganden NHC und dem Phosphinliganden PMe_3 werden dabei herausgestellt. Die elektronische Struktur der Komplexe und ihrer Fragmente und die Natur der E–E-Bindungen bilden einen weiteren Schwerpunkt.

Inspiziert durch Synthese einiger ligandenstabilisierter $E(0)_2$ -Komplexe von Robinson *et al.* sollen hier Möglichkeiten für die experimentelle Herstellung weiterer stabiler $[(L)_2(E_2)]$ aufgezeigt werden, die in ihrer nicht-stabilisierten Form bisher nicht isolierbar waren.

Ausgehend von experimentellen Arbeiten von Jones *et al.* zur Wasserstoffspeicherung in löslichen $[(L)_2(\text{Mg}_2)]$ -Systemen werden des Weiteren die Reaktivitäten und die Eignung zum Einsatz der $[(L)_m(E_nH_n)]$ -Verbindungen im Hydrierungsschritt der H_2 -Speicherung diskutiert. Auch die Mögliche Verwendung der $[(L)_m(E_nH_n)]$ -Komplexe selbst als Wasserstoffspeicher ist Gegenstand dieser Arbeit.

3. Theoretische Grundlagen

Das vorliegende Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten quantenchemischen Methoden inklusive Herleitung. Da eine ausführliche Darstellung der Entwicklung und die Diskussion im Detail im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen kann, wird hier auf Lehrbücher der Quantenchemie verwiesen, in denen historische^[47] und mathematische Hintergründe tiefer gehend behandelt werden^[48-53].

3.1 Die Schrödinger-Gleichung

Im Wesentlichen bestehen die Bestrebungen der meisten quantenchemischen Methoden darin, genäherte Lösungen der nicht-relativistischen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.1) zu finden.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Postuliert wurde diese Differentialgleichung 1926 von Erwin Schrödinger^[54]. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der von ihm eingeführten Wellenfunktion Ψ und der observablen Energie E des Systems. Die Wellenfunktion ist eine Funktion der Ortskoordinaten der N Teilchen eines Systems ist und beschreibt dessen Zustand. E ist der Eigenwert zum Hamilton-Operator \hat{H} , der auf die Wellenfunktion einwirkt. Wäre die Wellenfunktion Ψ genau bekannt, so könnte man mithilfe der Schrödinger-Gleichung die Energie eines Systems exakt berechnen.

Formuliert wird \hat{H} für ein molekulares System mit N Elektronen und M Atomkernen als Summe der Einzelkomponenten der kinetischen und potentiellen Energie des Gesamtsystems

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

mit den Kernmassen M_A , den Kernladungszahlen Z_A , den Kern-Elektron-Abständen r_{iA} , den Elektron-Elektron-Abständen r_{ij} , den Kern-Kern-Abständen R_{AB} und dem Laplace-Operator ∇^2 , also der Summe der zweiten Ableitungen nach den Raumrichtungen. Die ersten Terme \hat{T}_e und \hat{T}_N sind als die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. der Atomkerne definiert. Der

dritte Term \hat{V}_{eN} beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Atomkernen, während \hat{V}_{ee} und \hat{V}_{NN} die Elektron-Elektron- und die Kern-Kern-Abstoßung darstellen.

Die Lösung der nicht-relativistischen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ist ohne weitere Näherungen lediglich für Systeme mit bis zu zwei Teilchen möglich.

Eine sinnvolle Näherung ist die Born-Oppenheimer-Näherung^[55]. Die Masse der Atomkerne ist um ein Vielfaches größer als die Masse der Elektronen und daraus folgt die Annahme, dass die Kernbewegung im Vergleich zur Elektronenbewegung erheblich langsamer ist. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Kernbewegung gänzlich vernachlässigt und die Kerne werden als unbewegt angenähert. Als Folge dessen entfällt der Term der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_N und die Kern-Kern-Abstoßung V_{NN} wird konstant. Es ergibt sich die elektronische Schrödinger-Gleichung (3.3)

$$(\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN})\Psi_{el} = (E_{el} + V_{NN})\Psi_{el} \quad (3.3)$$

mit dem elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el}

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

und der potentiellen Energie der unbewegten Kerne V_{NN} , die der klassischen Coulomb-Wechselwirkung zweier Punktladungen entspricht.

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5)$$

Die Eigenfunktionen Ψ_{el} in der elektronischen Schrödinger-Gleichung sind explizit nur noch von den Elektronenkoordinaten abhängig.

3.2 Hartree-Fock-Näherung

Bei Verwendung der elektronischen Schrödinger-Gleichung selbst lassen sich lediglich Einelektronensysteme wie H_2^+ mit vertretbarem Aufwand lösen. Zur Berechnung von Mehrelektronensystemen hat sich die Hartree-Fock-Methode^[56-58] bewährt. Hier wird die

elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} des Systems als Linearkombination von Eielektronenwellenfunktionen ϕ_i angenähert. Die Konstruktion aus den Eielektronenwellenfunktionen muss so erfolgen, dass die Normierungsbedingung (3.6), sowie das Antisymmetrieprinzip (3.7) für die Gesamtwellenfunktion eingehalten werden.

$$\int \Psi^2 dx = 1 \quad (3.6)$$

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (3.7)$$

Dies bedeutet, dass sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei Vertauschung zweier beliebiger Elektronen ändern muss. Für die Darstellung der Linearkombination wird eine Determinantenschreibweise gewählt, die als Slater-Determinante^[59] bekannt ist (3.8).

$$\Psi_n^{HF}(x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

Die Slater-Determinante wird in die elektronische Schrödinger-Gleichung eingesetzt (3.9) und es wird nach der Wellenfunktion gesucht, der der niedrigste Energieeigenwert zugeordnet werden kann.

$$\hat{H}\Psi_n^{HF} = E(\Psi)\Psi_n^{HF} \quad (3.9)$$

So ist nach dem Variationsprinzip die Energie einer beliebigen Testfunktion (bei Erfüllung der gleichen Rahmenbedingungen wie die der exakten Wellenfunktion) niemals kleiner als die exakte Grundzustandsenergie (3.10).

$$E(\Psi_{test}) \geq E(\Psi) \quad (3.10)$$

Um Einteilchenwellenfunktionen zu ermitteln, die eine möglichst gute Energie $E(\Psi)$ des Gesamtsystems liefern, lassen sich bei Verwendung von orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen und der Lagrange'schen Multiplikatorenregel die Hartree-Fock-Gleichungen (3.11) herleiten

$$\hat{F}_i \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (3.11)$$

und durch unitäre Transformation in ihrer Diagonalform als Pseudo-Eigenwertgleichung (3.12) erhalten.

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.12)$$

Die Einteilchenwellenfunktionen ϕ_i entsprechen den kanonischen Molekülorbitalen mit dem jeweiligen Orbitalenergien ε_i . Der Fock-Operator \hat{F}_i (3.13) ist ein effektiver Eielektronen-Operator und enthält als ersten Term den Core-Hamilton-Operator \hat{H}_i^{core} (3.14), der die kinetische Energie eines Elektrons und seine Anziehung durch die Kerne darstellt.

$$\hat{F}_i = \hat{H}_i^{core} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.13)$$

$$\hat{H}_i^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.14)$$

Der zweite Term beinhaltet den Coulomb-Operator \hat{J}_j (3.15), der die elektrostatischen Wechselwirkungen eines Elektrons im gemittelten Potenzial der übrigen Elektronen beschreibt. Der Austausch-Operator \hat{K}_j (3.16) ist klassisch nicht deutbar und ist durch seine Wirkung auf ein Spinorbital ϕ_i definiert.

$$\hat{J}_i(x_1) = \int \phi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(x_2) dx_2 \quad (3.15)$$

$$\hat{K}_j(x_1) \phi_i(x_1) = \left[\int \phi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(x_2) dx_2 \right] \phi_j(x_1) \quad (3.16)$$

Zur iterativen Lösungssuche werden in den Fock-Gleichungen (3.11) die Eielektronenwellenfunktionen ϕ_i durch Linearkombination von nicht veränderbaren Basisfunktionen angenähert (3.17). Bekannt ist diese Methode als LCAO-Näherung (*linear combination of atomic orbitals*), sie wurde von Roothaan und Hall eingeführt^[60,61]. Die Koeffizienten $C_{\mu i}$ werden variiert, um die Energie des Systems zu minimieren.

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.17)$$

Es ergibt sich das Integral (3.18) mit den Matrixelementen des Fock-Operators $F_{\mu\nu}$, Eielektronenenergien ε_i und den Überlappungselementen $S_{\mu\nu}$.

$$\sum_{\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\mu i} = 0 \quad (3.18)$$

Gleichung (3.18) lässt sich in eine Matrix-Schreibweise überführen (3.19) und numerisch lösen.

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.19)$$

Im SCF-Verfahren (*self consistent field*) werden zunächst die festen Basisfunktionen eingelesen und zusammen mit den abgeschätzten Koeffizienten die Fock-Matrixelemente berechnet. Die erhaltene Fock-Matrix wirkt auf die Koeffizienten ein, was zu neuen Koeffizientenmatrizen und der daraus erhaltenen Dichtematrix (3.20) führt.

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (3.20)$$

Die zugehörige Energie wird ermittelt und die Fock-Matrixelemente werden erneut berechnet. Weicht die im letzten Schritt erreichte Energie ausreichend wenig von der im vorhergehenden Schritt ermittelten Energie ab, so ist Konvergenz erreicht und die Energie minimiert.

3.3 Berechnung der Korrelationsenergie

Als Korrelationsenergie wird die Differenz zwischen der tatsächlichen Energie (nicht-relativistisch, zeitunabhängig und innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung) und der Hartree-Fock-Energie am Basissatzlimit^[62] (3.21) bezeichnet. Das Basissatzlimit entspricht dabei der Obergrenze, zu der Rechnungen bei Verwendung eines kompletten Satzes von Basisfunktionen konvergieren.

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} \quad (3.21)$$

Bereits im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Coulomb-Wechselwirkung in der Hartree-Fock-Näherung als Wechselwirkungen eines Elektrons im gemittelten Potenzial der übrigen Elektronen berechnet wird. Anders als bei der Austauschwechselwirkung, durch die Elektronen gleichen Spins nicht am gleichen Ort anzutreffen sind, können sich Elektronen unterschiedlichen Spins sehr nahe kommen. Die elektronische Wechselwirkungsenergie wird überschätzt.

Jedoch bewegen sich auch die Elektronen unterschiedlichen Spins in einem System nicht unkorreliert, sondern mit dem Ziel so weit wie möglich voneinander entfernt zu sein. Der Aufenthaltsort jedes Elektrons hat Auswirkungen auf die anderen Elektronen.

Zur Berechnung der Korrelationsenergie $E_{\text{kor}}r$ werden die sogenannten post-Hartree-Fock-Verfahren verwendet, deren wichtigste Vertreter im Folgenden vorgestellt werden.

3.3.1 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Beim Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren (*configuration interaction*, CI) wird zur Beschreibung des Systems anstatt einer einzelnen Slater-Determinante eine Linearkombination von Determinanten verwendet. Ausgehend von der mit der Hartree-Fock-Methode berechneten Slater-Determinante werden nacheinander ein oder mehrere besetzte Orbitale durch zuvor virtuelle Orbitale ersetzt (3.22).

$$\Psi^{CI} = c_0 \Psi_{HF}^0 + \sum_i c_i \Psi_i^{(1)} + \sum_j c_j \Psi_j^{(2)} + \dots \quad (3.22)$$

Die einzelnen Terme sind neben der Grundzustandsdeterminante aus der Hartree-Fock-Rechnung Ψ_{HF}^0 die einfach angeregte Determinante $\Psi_i^{(1)}$, die zweifach angeregte Determinante $\Psi_j^{(2)}$ usw. Auf diese Weise mischt man den Grundzustand mit elektronisch angeregten Zuständen. Die Energieminimierung erfolgt durch Optimierung der Koeffizienten c mittels Variationsverfahren.

Unterschieden wird zwischen dem *full*-CI-Ansatz, bei dem für einen Basissatz alle möglichen Anregungen berücksichtigt werden, und den *truncated*-CI-Verfahren, in denen nur bestimmte Anregungen enthalten sind. Übliche Methoden sind dabei CID (CI-Doubles, nur doppelt angeregte Determinanten) oder CISD (CI-Singles-Doubles, sowohl einfach angeregte als auch zweifach angeregte Determinanten), bei der bereits ein Großteil der Korrelationsenergie enthalten ist.

Nur bei der *full*-CI-Methode wird die komplette Korrelationsenergie (im Basissatzlimit) berechnet, jedoch ist sie wegen des sehr hohen Rechenaufwands bei größeren Systemen mit vielen Elektronen praktisch nicht mehr umsetzbar. Im Gegensatz zur *truncated*-CI-Methode verhält sich bei *full*-CI allerdings die Energie proportional zur Systemgröße. Es handelt sich also um eine größenkonsistente Methode.

3.3.2 Coupled-Cluster (CC)

Im Gegensatz zur CI-Methode wird beim Coupled-Cluster-Verfahren^[63] (CC) ein Exponentialansatz für die Wellenfunktion gewählt. Dabei wirkt der Exponentialoperator $e^{\hat{T}}$ auf die Referenz-Grundzustandswellenfunktion ein (3.23).

$$\Psi^{CC} = e^{\hat{T}} \Psi^{HF} \quad (3.23)$$

Der Vorteil dieser Herangehensweise besteht darin, dass trotz der multiplikativen Entwicklung der Wellenfunktion eine additive Entwicklung des Anregungsoperators \hat{T} erreicht wird. \hat{T} ist die Summe aller Anregungsoperatoren (3.24).

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (3.24)$$

Für $e^{\hat{T}}$ ergibt sich demnach aus der Taylor-Reihenentwicklung:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \quad (3.25)$$

Analog zum CI-Verfahren ist auch hier eine vollständige Berechnung aller Anregungen möglich, jedoch werden wegen des hohen Rechenaufwands meist nur wenige Anregungen berücksichtigt. Eine häufig verwendete *truncated*-CC-Methode ist CCSD (*coupled cluster singles doubles*) mit einem Anregungsoperator der Form (3.26) bzw. (3.27).

$$\hat{T}^{CCSD} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (3.26)$$

$$e^{\hat{T}^{CCSD}} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!} + \frac{2\hat{T}_1\hat{T}_2}{2!} + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \dots \quad (3.27)$$

Obwohl beim CCSD nur Einfach- und Zweifachanregungen berücksichtigt werden, enthält dieser Ansatz Terme, die auch Dreifach- ($\hat{T}_1\hat{T}_2$) und Vierfachanregungen (\hat{T}_2^2) sowie höhere Anregungen beschreiben. Dadurch liefert diese *truncated*-CC-Methode genaue Ergebnisse und ist anders als die entsprechende CISD-Methode größenkonsistent. Die Summe der Energien einzeln berechneter Fragmente entspricht also der Energie der gemeinsamen Berechnung bei unendlichem Abstand.

3.3.3 Störungstheorie

Die Grundidee hinter der Störungstheorie besteht darin, ein bestehendes kompliziertes Problem in der Form eines simpleren, aber ähnlichen zu beschreiben. Ausgehend von so einem einfachen analytisch lösbaren System wird eine hinreichend kleine „Störung“ appliziert, durch die das ähnliche System in das korrekte überführt wird. Der Hamilton-Operator wird zerlegt in einen ungestörten und lösbaren Teil \hat{H}_0 und einen Störoperator \hat{H}' (3.28).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (3.28)$$

Nun lassen sich die Eigenfunktionen und die Eigenwerte in einer Potenzreihe entwickeln (3.29):

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \Psi_i^0 + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \\ E_i &= E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.29)$$

Je nachdem wie weit die Potenzreihe entwickelt wird, unterscheidet sich der Grad der Ordnung der Störung. Der Parameter λ bewegt sich zwischen 0 (keine Störung) und 1 und wird für kleine Störungen durch Potenzierung sehr klein, so dass ein früher Abbruch der Potenzreihe gerechtfertigt ist.

Das als post-Hartree-Fock-Methode häufig angewandte störungstheoretische Møller-Plesset-Verfahren^[64] (MP) arbeitet mit der Voraussetzung, dass der ungestörte Hamilton-Operator die Summe der Fock-Operatoren ist (3.30).

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (3.30)$$

Die ungestörte Wellenfunktion ist somit ein MP-Verfahren 0. Ordnung und ergibt als Erwartungswert die Summe der Eielektronenenergien. Da der Fock-Operator die Abstoßung jedes Elektrons mit allen anderen Elektronen enthält, geht die Elektronenabstoßung hier doppelt ein, das Ergebnis entspricht demnach nicht der Hartree-Fock-Energie des Systems. Der Störoperator \hat{H}' des Møller-Plesset-Ansatzes (3.31) korrigiert in erster Ordnung die doppelt gezählte Elektronenabstoßung, was zur Hartree-Fock-Energie führt.

$$\hat{H}' = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (3.31)$$

Erst durch Einbeziehen der Terme zweiter Ordnung tritt eine Verbesserung gegenüber der Hartree-Fock-Energie ein (3.32).

$$E_{\text{korr}}^{\text{MP2}} = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{\left| \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle \right|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (3.32)$$

Aufsummiert wird über die besetzten Orbitale i und j , sowie über die unbesetzten Orbitale a und b . Der Nenner enthält die Differenz der besetzten und unbesetzten Orbitalenergien. Liegen die Energieniveaus des HOMOs (*highest occupied molecular orbital*) und LUMOs (*lowest unoccupied molecular orbital*) zu nahe beieinander, so wird diese Differenz sehr klein und die Korrektur insgesamt zu groß. Daher sind MP-Verfahren für Systeme mit kleinem HOMO-LUMO-Gap nicht geeignet.

3.3.3.1 SCS-MP2

Wie bereits in den vergangenen Abschnitten beschrieben, besteht in der Hartree-Fock- bzw. MP1-Methode eine Korrelation zwischen den Elektronenpaaren gleichen Spins (SS, *same spin*), während die Elektronenpaare entgegengesetzten Spins (OS, *opposite spin*) unkorreliert sind. Dieses Ungleichgewicht wird durch die MP2-Methode nicht gänzlich aufgefangen. Daher wird der nicht-korrelierte OS-Beitrag in der SCS-MP2-Methode heraufgesetzt, während der korrelierte SS-Beitrag verkleinert wird.

Prinzipiell kann die Korrelationsenergie aufgeteilt werden in die Anteile der Elektronenpaare mit gleichem Spin und mit entgegengesetztem Spin (3.33).

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{korr}}^{\text{SS}} + E_{\text{korr}}^{\text{OS}} \quad (3.33)$$

Im MP-Ansatz werden beide Beiträge gleichwertig behandelt.

Bei der SCS-MP2-Methode (*spin component scaled*)^[65,66] werden zur Behandlung der verschiedenen Energiebeiträge Skalierungsfaktoren eingeführt. Dabei wird der Beitrag der Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin mit $\frac{6}{5}$ gewichtet und der Beitrag der Elektronenpaare mit gleichem Spin mit $\frac{1}{3}$ (3.34).

$$E_{\text{korr}}^{\text{SCS-MP2}} = \frac{6}{5} E_{\text{korr}}^{\text{OS-MP2}} + \frac{1}{3} E_{\text{korr}}^{\text{SS-MP2}} \quad (3.34)$$

Die Faktoren wurden durch Parametrisierung an QCISD(T)-Reaktionsenergien von Referenzreaktionen erhalten.

3.4 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die elektronische Wellenfunktion eines Systems mit N Elektronen hängt von $3 \cdot N$ Raum- und N Spinkoordinaten ab. Hingegen ist die Elektronendichte ρ , die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines beliebigen Elektrons des Systems in einem Volumenelement $d\mathbf{r}_i$ angibt, nur von drei Raumkoordinaten abhängig. Weiterhin stellt die Elektronendichte im Gegensatz zur Wellenfunktion eine Observable dar, die mit Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden kann. Sie enthält außerdem die Elemente Z_A , R_A und N , aus denen der Hamilton-Operator formuliert werden kann.

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf dem Nachweis von Hohenberg und Kohn^[67], dass die elektronische Grundzustandsenergie ein Funktional der Elektronendichte ist (3.35).

$$E^{DFT} = E_0[\rho_0(r)] \quad (3.35)$$

Das entsprechende Funktional, das die exakte Energie liefert, ist nicht bekannt. Gleichmaßen wie bereits bei den Hartree-Fock-Methoden beschrieben, kann die Grundzustandsenergie variationell ermittelt werden.

Die einzelnen Komponenten der Dichte sind ebenfalls eindeutige Funktionale der Dichte (3.36).

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (3.36)$$

Die systemunabhängigen Terme der kinetischen Energie $T[\rho]$ und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie $V_{ee}[\rho]$ werden als Hohenberg-Kohn-Funktional $F_{HK}[\rho_0]$ bezeichnet. Der Term für die Kern-Elektron-Wechselwirkung $V_{Ne}[\rho]$ ist bekannt.

Der Term der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie V_{ee} lässt sich aufteilen in einen klassischen Coulomb-Anteil $J[\rho]$, der exakt berechnet werden kann, und einen nicht-klassischen Anteil $V_{nk}[\rho]$ – ein Korrekturterm, der Austausch, Korrelation und Selbstwechselwirkung enthält, dessen Form aber nicht genau bekannt ist (3.37).

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{nk}[\rho] \quad (3.37)$$

Ein gravierenderes Problem ist aber der Term der kinetischen Energie $T[\rho]$, der ebenfalls nicht exakt angegeben werden kann.

Der Durchbruch der Dichtefunktionaltheorie ist dem Ansatz von Kohn und Sham^[68] zu verdanken. Anstatt der Beschreibung des realen Systems mit wechselwirkenden Elektronen wählten sie ein Referenzsystem mit nicht-wechselwirkenden Elektronen, das die gleiche Dichte liefert wie das reale System. Da sich die kinetische Energie eines Systems mit nicht-wechselwirkenden Elektronen genau beschreiben lässt, teilt man die kinetische Energie des realen Systems in den Anteil T_S (3.39) der nicht-wechselwirkenden Elektronen des Referenzsystems und T_C für die restliche kinetische Energie im realen System auf (3.38)

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] \quad (3.38)$$

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (3.39)$$

mit den Kohn-Sham-Orbitalen ϕ_i^{KS} , die als Lösung des Kohn-Sham-Operators erhalten werden (3.40),

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (3.40)$$

und aus denen entsprechend eine Slaterdeterminante aufgestellt werden kann. Der Kohn-Sham-Operator \hat{f}^{KS} (3.40) enthält das effektive Potential V_{eff} , das so gewählt wird, dass die Elektronendichte des Referenzsystems und des realen Systems übereinstimmen.

Die Beiträge $V_{nk}[\rho]$ und $T_C[\rho]$ können weiterhin nicht berechnet werden und werden als Austausch-Korrelations-Energiebeitrag $E_{XC}[\rho]$ zusammengefasst. Diesen Term möglichst gut anzunähern ist die Herausforderung, der sich die Dichtefunktionaltheorie stellen muss. Dabei ist zu beachten, dass jede weitere eingeführte Verbesserung den Rechenaufwand erhöht.

Zur Findung einer geeigneten Näherung wird das Austausch-Korrelations-Funktional in der Regel in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil separiert (3.41).

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (3.41)$$

3.4.1 Austausch-Korrelations-Funktional

Die Elektronendichte in Molekülen ist grundsätzlich inhomogen. Eine Möglichkeit das Austausch-Korrelations-Funktional in der DFT anzunähern ist die Annahme eines homogenen Elektronengases, wie es in idealen Metallen vorliegt. Diese *Local Density Approximation*-Verfahren (LDA) stellen für molekulare Systeme zwar eine sehr harsche Näherung dar, rechtfertigen sich allerdings dadurch, dass sowohl Austausch- als auch Korrelationsfunktional mit hoher Genauigkeit angegeben werden können.

Zurückzuführen auf Slater^[69] wird das Austauschfunktional analog zum Hartree-Fock-Austausch berechnet (3.42):

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_X \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (3.42)$$

Ein vergleichbarer expliziter Ausdruck für das Korrelationsfunktional des homogenen Elektronengases kann nicht angegeben werden. Auf der Basis von sehr präzisen numerischen Quanten-Monte-Carlo-Simulationen konnten durch Parametrisierung verschiedene Korrelationsfunktionale konstruiert werden. Davon sind die von Vosko, Wilk und Nuisar^[70] entwickelten Funktionale wie VWN3 oder VWN5 am häufigsten in Gebrauch.

Während beim LDA-Verfahren die Taylor-Entwicklung nach dem ersten Term abgebrochen wird, erreicht man bei den GEA bzw. GGA (*Gradient Expansion Approximation* bzw. *Generalized Gradient Approximation*) durch Einbeziehung des nächsthöheren Terms eine Abhängigkeit vom Dichtegradienten $\nabla\rho$. Die alleinige Expansion in der GEA (3.43) ist physikalisch allerdings wenig sinnvoll, da dort das Austauschloch auch positive Werte einnehmen kann.

$$E_{XC}^{GEA} = \int \rho \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (3.43)$$

Die falsche Beschreibung der Lochfunktion in der GEA führt im Vergleich zur LDA eher zu einer Verschlechterung der Energie.

Die GGA geht einen Schritt weiter und setzt alle positiven Werte des Austauschlochs gleich Null (3.44).

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_0) \rho_0^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.44)$$

Der reduzierte Dichtegradient s_0 (3.45) dient als Korrektur.

$$s_0(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})} \quad (3.45)$$

Gegenüber der LDA stellt die GGA eine erhebliche Verbesserung dar. Bei dem zu verwendenden Funktional F werden verschiedene Ansätze verfolgt. Das Austauschfunktional von Becke^[71] B88 (3.46) verwendet einen empirischen Parameter β , der an exakten Hartree-Fock-Austauschenergien der Edelgasatome He – Rn gefittet ist

$$F^{B88} = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \quad (3.46)$$

Korrelationsfunktionale in der GGA haben in der Regel rein mathematische Ausdrücke zum Fitten an empirische Parameter und haben eine komplizierte analytische Form. In dieser Arbeit wird das Austauschfunktional von Becke in Kombination mit dem Korrelationsfunktional von Perdew und Wang PW86^[72] verwendet.

Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit, mehrere Austausch- und/oder Korrelationsfunktionale miteinander zu kombinieren. Ein Beispiel dafür ist das weit verbreitete Hybridfunktional B3LYP^[73-75] (3.47), bei dem die Parameter a , b und c an Energien des G2-Satzes^[76] gefittet wurden.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LDA} \quad (3.47)$$

In Hybridfunktionalen ist der Austauschbeitrag die exakte Austauschenergie aus der Hartree-Fock-Methode E_X^{HF} , dessen alleinige Verwendung in der Regel nicht zu guten Ergebnissen führt.

3.4.2 RI-Näherung

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, ergibt sich sowohl beim Hartree-Fock-Verfahren als auch bei der Dichtefunktionaltheorie die Notwendigkeit Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale zu lösen. Diese skalieren mit N^4 und die Anzahl der zu speichernden Integrale wird sehr groß. Sie stellen den zeitaufwendigsten Schritt der Berechnungen dar. So ergibt sich beispielsweise aus dem Coulomb-Integral J_{ij} nach Gleichungen (3.15) und (3.17):

$$J_{ij} = \int \phi_i(x_1) \phi_j(x_1) r_{12}^{-1} \phi_i(x_2) \phi_j(x_2) dx_1 dx_2 = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\lambda i} C_{\sigma j} \langle \chi_\mu \chi_\nu | r_{12}^{-1} | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle \quad (3.48)$$

In der *resolution of identity*-Näherung^[77,78] (RI) wird ein atomzentrierter orthonormaler Hilfsbasissatz $\{\omega_\kappa\}$ eingeführt. Die aus (3.49) resultierende angenäherte Dichte $\tilde{\rho}$ sei nur minimal verschieden von der tatsächlichen Dichte ρ .

$$\rho \approx \tilde{\rho} = \sum_{\kappa}^K c_{\kappa} \omega_{\kappa} \quad (3.49)$$

Die Vierzentrenintegrale aus (3.48) können nun mithilfe der Hilfsbasen als Dreizentrenintegrale ausgedrückt werden (3.50).

$$\langle \chi_{\mu} \chi_{\nu} | r_{12}^{-1} | \chi_{\lambda} \chi_{\sigma} \rangle = \sum_{p=1}^K \sum_{q>p}^K \langle \chi_{\mu} \chi_{\nu} | r_{12}^{-1} | \omega_p \rangle M_{pq} \langle \omega_q | r_{12}^{-1} | \chi_{\lambda} \chi_{\sigma} \rangle \quad (3.50)$$

M_{pq} ist die inverse Matrix des Integrals $\langle \omega_p | \omega_q \rangle$. Die RI-Näherung verringert den Rechenaufwand von N^4 zu $N^2 K$. Sie eignet sich besonders bei der Verwendung von Dichtefunktionaltheorie-Verfahren, da dort keine Austauschintegrale vorhanden sind, die die Berechnung der Vierzentrenintegrale aus dem Coulomb-Term erfordern.

3.5 Relativistische Effekte

Die Verwendung des zuvor gezeigten nicht-relativistischen Hamilton-Operators (3.2) erweist sich in der Praxis als zunehmend fehlerhaft, je schwerer die beschriebenen Atome werden. Grund dafür ist die fehlende Berücksichtigung relativistischer Effekte^[79].

Nach Einsteins spezieller Relativitätstheorie^[80] sind die Lichtgeschwindigkeit c und alle Gesetze der Physik in allen Bezugssystemen gleich. Als Konsequenz folgt die Äquivalenz von Raum- und Zeitkoordinaten. Die zuvor betrachtete Schrödinger-Gleichung (3.51) erfüllt dies nicht und ist damit relativistisch nicht korrekt.

$$\left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.51)$$

Aus der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ergibt sich weiterhin, dass sich die Masse eines Teilchens mit seiner Geschwindigkeit erhöht.

$$m = m_0 \left[\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right]^{-1} \quad (3.52)$$

Insbesondere bei schweren Elementen kommt es zu einer Beschleunigung der kernnahen Elektronen. Nähert sich die Geschwindigkeit der Elektronen ausreichend der Lichtgeschwindigkeit c an, so kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Elektronenmasse und gleichzeitig zur Kontraktion der kernnahen s- und p-Orbitale, während d- und f-Orbitale expandieren. Dieser Effekt weitet sich wegen Einhaltung der Orthogonalität auf s- und p-Orbitale in der Valenzregion aus. Für die Elektronen der p-Orbitale werden diese Effekte durch die Spin-Bahn-Kopplung jedoch wieder negiert. Energetisch führt dies zu einer Stabilisierung der s- (und p-) Orbitalniveaus, die für schwerere Elemente niedriger in ihrer Energie sind als die d- und f-Orbitale der tieferliegenden Schale.

Ein früher Ansatz die Probleme der relativistischen Effekte in der Quantenchemie zu lösen ist die Dirac-Gleichung^[81,82], die sowohl Raum- als auch Ortskoordinaten in erster Ordnung behandelt (3.53).

$$\left(-i\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - i\alpha_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - i\alpha_3 \frac{\partial}{\partial x_3} + \beta m \right) \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.53)$$

Die in (3.54) gezeigte Wellenfunktion enthält vier Freiheitsgrade und teilt sich somit in vier Komponenten auf.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

Die mit L (*large*) bezeichneten Komponenten beziehen sich auf Elektronen mit negativer Ladung, während die mit S (*small*) bezeichneten Komponenten sich auf die Kopplung mit den Positronen beziehen. Hinzu kommen die beiden möglichen Spinzustände α und β .

Für die Betrachtung in Anwesenheit der Kerne und deren Erzeugung eines elektrischen Feldes wird die Dirac-Gleichung um ein elektrisches Potential V erweitert. Durch Umformung und Substitution der Positron-Wellenfunktionen Ψ_S ergibt sich schließlich die Pauli-Gleichung (3.55)

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{Z\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(\mathbf{r})}{2m^2c^2} \right] \Psi_L = E\Psi_L \quad (3.55)$$

mit dem Impulsoperator \mathbf{p} , dem Spinoperator \mathbf{s} und dem Drehimpulsoperator \mathbf{I} . Der erste Term entspricht dabei den kinetischen und der zweite Term den potentiellen Energiebeiträgen des nicht-relativistischen Hamilton-Operators. Darauf folgt ein Term, der die relativistische Masse-Geschwindigkeits-Beziehung (3.52) korrigiert und der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung. Der letzte Term, die Darwin-Korrektur, beschreibt die Zitterbewegung, also die hochfrequente Oszillation der Elektronen um sich selbst.

Eine für die Pauli-Gleichung (3.55) verwendete Umformung des Terms $(E + 2mc^2 - \mathbf{V})^{-1}$ (3.56) erweist sich in der Kernregion als problematisch, da dort das Potential \mathbf{V} gegen $-\infty$ läuft und die Entwicklung von $\left(1 + \frac{E - \mathbf{V}}{2mc^2}\right)^{-1}$ in einer Talyor-Reihe ihre Gültigkeit verliert.

$$(E + 2mc^2 - \mathbf{V})^{-1} = (2mc^2)^{-1} \left(1 + \frac{E - \mathbf{V}}{2mc^2}\right)^{-1} \quad (3.56)$$

Eine alternative Umformung (3.57) beinhaltet den Term $\frac{E}{2mc^2 - \mathbf{V}}$, der überall deutlich kleiner als 1 ist.

$$(E + 2mc^2 - \mathbf{V})^{-1} = (2mc^2 - \mathbf{V})^{-1} \left(1 + \frac{E}{2mc^2 - \mathbf{V}}\right)^{-1} \quad (3.57)$$

Die Entwicklung von $\left(1 + \frac{E}{2mc^2 - \mathbf{V}}\right)^{-1}$ in einer Taylor-Reihe und der Abbruch nach dem Term nullter Ordnung führt zur *Zeroth Order Regular Approximation* (ZORA)^[83-85] (3.58).

$$\left[\frac{c^2\mathbf{p}^2}{2mc^2 - \mathbf{V}} + \frac{2c^2}{(2mc^2 - \mathbf{V})^2} - \frac{Z\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}}{r^3} + \mathbf{V} \right] \Psi_L = E\Psi_L \quad (3.58)$$

Der dritte Term von (3.58) beinhaltet die Beiträge zur Spin-Bahn-Kopplung. Die ZORA-Näherung erfasst einen signifikanten Anteil relativistischer Effekte bei vertretbarem Rechenaufwand.

3.6 Basissätze und effektive Kernpotentiale

Für eine erfolgreiche Berechnung von Molekülen mit den zuvor vorgestellten Methoden ist die Wahl einer tauglichen Basissatz-Näherung unerlässlich. Der Basissatz bestimmt die nach dem LCAO-MO-Verfahren (3.17) zum Aufbau von Molekülorbitalen verwendeten Basisfunktionen, ihre Anzahl, sowie wo diese lokalisiert sind. Mit steigender Größe des Basissatzes erhöht sich die Genauigkeit des Ergebnisses, allerdings auch der Rechenaufwand. Daher ist es erstrebenswert Basisfunktionen zu finden, die die Gesamtwellenfunktion mathematisch so effizient wie möglich beschreiben.

Üblicherweise werden atomzentrierte Basisfunktionen (Atomorbitale, AOs) verwendet. Diese sind aufgeteilt in eine vom Abstand r abhängige Radialfunktion R und eine winkelabhängige Kugelfunktion Y (3.59)

$$\phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (3.59)$$

mit der Hauptquantenzahl n , der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der Magnetquantenzahl m . Der Kugelanteil bleibt in seiner Form für Orbitale gleichen Typs (s- bzw. p- oder d-Orbitale) identisch. Der Abstand ist für Elemente einer Gruppe im Periodensystem unterschiedlich. Die beiden populärsten Beschreibungen, die Slater Type Orbitals (STOs) und Gaussian Type Orbitals (GTOs) unterscheiden sich im Radialteil.

Bekannt ist die exakte Form der Orbitale des Wasserstoffs. Diese zeigen eine exponentielle Abhängigkeit e^{-r} vom Abstand zwischen Kern und Elektron und eine Unstetigkeit (*cusp*) für $r = 0$.

Qualitativ werden die Eigenschaften der Molekülorbitale von Slater Type Orbitals (3.60) (mit dem Orbitalexponenten ζ) besser beschrieben als von den Gaussian Type Orbitals (3.61), da die STOs beispielsweise auch die Unstetigkeit am Kernort korrekt darstellen.

$$R_{n,l}^{SL}(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.60)$$

$$R_{n,l}^G = r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2} \quad (3.61)$$

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen werden also weniger STOs benötigt als GTOs. Letztere haben allerdings den Vorteil, dass das Produkt zweier Gauss-Funktionen wieder eine Gauss-

Funktion ergibt. Daher lassen sich zum Einen mehrere Gauss-Funktionen gut kombinieren und zum Anderen in SCF-Rechnungen auftretende Vierzentrenintegrale einfacher berechnen.

Zur Annäherung an die physikalisch korrekteren STOs werden feste Linarkombinationen von „primitiven“ Gauss-Funktionen χ_p^G , die sogenannten „kontrahierten“ Gauss-Funktionen (*contracted*-GTOs) (3.62), verwendet.

$$\chi^{SL} = \sum_i c_i \chi_i^G \quad (3.62)$$

Die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen in einem Basissatz bestimmt maßgeblich die Qualität der erhaltenden Ergebnisse. In der Regel ergibt die Verwendung eines minimalen Basissatzes (*single*- ζ), bei dem für jedes besetzte Atomorbital mit unterschiedlicher Haupt- und Nebenquantenzahl nur eine Basisfunktion verwendet wird, eine schlechte Beschreibung der behandelten Systeme. Bei der Verdoppelung der pro besetzten Atomorbital verwendeten Basisfunktionen (*double*- ζ) werden in einfacheren Fällen bereits brauchbare Ergebnisse erzielt. Weitere Erhöhungen zum *triple*- oder *quadrupel*- ζ -Basissatz führen zu entsprechend besseren Beschreibungen.

Außerdem besteht die Möglichkeit, Kern- und Valenzregion der Atome mit unterschiedlichen Basisfunktionen zu beschreiben. Bei den Split-valence-Basissätzen werden kernnahe Orbitale, bei denen im Vergleich zu den Valenzorbitalen nur geringe Veränderungen stattfinden, mit weniger Funktionen beschrieben. Ein bekannter Vertreter ist der von Pople entwickelte 6-31G-Basissatz^[86]. Dabei steht die erste Zahl für die Beschreibung der Kernregion mit einem kontrahierten GTO aus sechs primitiven GTOs während die Valenzregion aufgeteilt wird in zwei kontrahierte GTOs, die für die innere Valenzschale aus drei und für die äußere Valenzschale aus einem primitiven GTO bestehen.

Eine Weiterführung dieser Idee ist die *frozen core*-Näherung, bei der die Koeffizienten der kernnahen Orbitale in der SCF-Rechnung nicht optimiert werden. Je nachdem welche Atome berechnet werden sollen kann die Größe der Kernregion unterschiedlich gewählt werden. Die Koeffizienten werden üblicherweise durch sehr genaue Berechnungen einzelner Atome ermittelt.

Bei der Verwendung von *effective core potentials* (ECPs) wird die Kernregion durch eine modellierte Funktion ersetzt^[87]. Diese Funktion muss nicht nur die kernnahen Orbitale ausreichend gut darstellen, sondern vor allem deren Effekt auf die Valenzelektronen beschreiben. Die Bestimmung des Potentials erfolgt durch sehr genaue *all electron*-Rechnungen. Da dafür auch

relativistische Dirac-HF-Rechnungen durchgeführt werden können, ist es auf diese Weise möglich die im vorangegangenen Abschnitt besprochenen relativistischen Effekte auf die Kernregion bei einem vertretbaren Rechenaufwand zu berücksichtigen.

3.7 Geometrieoptimierung

Die Energie eines Systems hängt neben den elektronischen auch von seinen Kernkoordinaten ab. Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für verschiedene Kernanordnungen eines Moleküls ergibt die Potentialhyperfläche (PES – *potential energy surface*), also die potentielle Energie eines Systems als Funktion der Kernabstände seiner Atome. Chemisch interessant sind vornehmlich die Kernanordnungen an Minima und Sattelpunkten erster Ordnung (Übergangszuständen). Zur deren Ermittlung wird bei der Geometrieoptimierung die Energie um einen Startpunkt x_0 als Taylor-Reihe (3.63) mit der Gradientenmatrix F_i (einfache Ableitungen der Energie) und der Hesse-Matrix H_{ij} (zweifache Ableitungen der Energie) entwickelt.

$$\begin{aligned} E(x_a) &= E(x_0) + \sum_i \frac{\partial E(x_0)}{\partial x_i} \Delta x_i + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \Delta x_i x_j^t \frac{\partial^2 E(x_0)}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i x_j + \dots \\ &= E(x_0) + F_i(x_0) \Delta x_i + \Delta x_i x_j^t H_{ij}(x_0) \Delta x_i x_j + \dots \end{aligned} \quad (3.63)$$

Als erster Schritt einer Geometrieoptimierung wird zunächst eine SCF-Rechnung der Startgeometrie durchgeführt. Je nach Methode wird dann die Hesse-Matrix H_{ij} und/oder der Gradient F_i berechnet. Bei einem Minimum ist die erste Ableitung nach allen Kernkoordinaten gleich Null und die zweite Ableitung positiv, während bei einem Sattelpunkt die zweite Ableitung gleich Null ist. Ist keiner dieser beiden Fälle erreicht, so wird die Geometrie zur Minimierung des Gradienten extrapoliert. Methoden zur Geometrieoptimierung unterscheiden sich darin, wie diese Extrapolation durchgeführt wird und welche Ableitungen dafür berechnet werden.

Reine Gradienten-Methoden wie das *steepest-descent*- oder *conjugate-gradient*-Verfahren führen zwar zu einer numerisch kleineren Lösung, stellen sich aber häufig als ineffizient heraus. Eine Methode, die auch die Berechnung der Hesse-Matrix einschließt, ist das Newton-Raphson-Verfahren.

Beim Newton-Raphson-Verfahren wird der Gradient F_i aus (3.63) in einer Taylor-Reihe entwickelt, die nach dem Term zweiter Ordnung abgebrochen wird (3.64).

$$F_i(x_b) = F_i(x_a) + H_{ij}(x_a)(x_a - x_b) \quad (3.64)$$

An einem stationären Punkt wird der Gradient $F_i(x_b)$ gleich Null. Aus (3.64) ergibt sich nach Umformung der Suchschritt (3.65).

$$0 = F_i(x_a) + H_{ij}(x_a)(x_a - x_b)$$

$$\Delta x = -H^{-1}(x)F(x) \quad (3.65)$$

Auf einer exakten quadratischen Hyperfläche würde dieses Verfahren in einem Schritt zum Minimum führen. In Regionen auf der Hyperfläche, die weit vom Minimum entfernt sind, weicht die Hyperfläche stark von quadratischem Verhalten ab. Dort werden mehrere Schritte benötigt.

Die Berechnung der Hesse-Matrix ist um ein Vielfaches aufwändiger als die Berechnung des Gradienten. Ihre Berechnung in jedem Schritt der Geometrieoptimierung würde den Rechenaufwand enorm steigern. Abhilfe schaffen Pseudo-Newton-Raphson-Verfahren, bei denen zunächst eine Hesse-Matrix angenähert und in den Folgeschritten aktualisiert wird.

Ob der auf der Hyperfläche gefundene stationäre Punkt ein Minimum oder einen Sattelpunkt darstellt, lässt sich durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen ermitteln. Da sich in der Nähe des Minimums die Hyperfläche nahezu quadratisch verhält, wird dafür ein harmonischer Verlauf angenähert. Wie bereits beschrieben, wird der Gradient F_i aus (3.63) an einem stationären Punkt gleich Null. Ebenso wird die Energie am Startpunkt $E(x_0)$ gleich Null gewählt. Es verbleibt der dritte Term, der die Hesse-Matrix H_{ij} enthält. Für die nukleare Schrödinger-Gleichung mit der nuklearen Wellenfunktion Φ ergibt sich durch Substitution (3.66).

$$\left[-\sum_i^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta x^t H_{ij} \Delta x \right] \Phi(x) = E \Phi(x) \quad (3.66)$$

Es folgt eine Separation von (3.66) in $3 \cdot N$ eindimensionale Gleichungen mit den Eigenwerten ε_i durch Transformation des Koordinatensystems. Aus den Eigenwerten werden nach (3.67) die Schwingungsfrequenzen ν_i berechnet.

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (3.67)$$

Für ein Minimum auf der PES sind alle Eigenwerte positiv. Bei einem Übergangszustand, einem Sattelpunkt erster Ordnung, sind alle Eigenwerte bis auf einen positiv und es resultiert eine imaginäre Eigenfrequenz.

3.8 Analyse der chemischen Bindung

Neben dem Auffinden von Minimumsgeometrien und –energien ist aus chemischer Sicht auch die Analyse der elektronischen Struktur bzw. einzelner Bindungen von Interesse. Im Folgenden sollen einige Methoden zur Bindungsanalyse vorgestellt werden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

3.8.1 Energiedekompositionsanalyse (EDA)

Die Energiedekompositionsanalyse (EDA) wurde von Morokuma^[88] und Ziegler und Rauk^[89] entwickelt. Durch Berechnung des Gesamtsystems AB und der einzelnen Fragmente A und B wird die Energie der Bindung A–B ermittelt und in verschiedene Energiebeiträge aufgeteilt.

Zunächst werden dabei die Fragmente A und B in ihrer Gleichgewichtsgeometrie (A_0 und B_0) mit ihren zugehörigen Energien E_A^0 und E_B^0 berechnet. Zusätzlich werden die Energie E_A und E_B der beiden Fragmente A und B in der Geometrie ermittelt, in der sie auch im Gesamtsystem AB vorliegen. Die Differenz dieser Energien ergibt die Präparationsenergie ΔE_{prep} , die benötigt wird um die Fragmente aus ihren relaxierten Geometrien in den Zustand zu bringen, den sie im Gesamtmolekül einnehmen (3.68). Neben der Geometrie können sich dabei auch die elektronischen Zustände der Fragmente ändern.

$$\Delta E_{\text{prep}} = E_A + E_B - E_A^0 - E_B^0 \quad (3.68)$$

Aus der berechneten Energie des Gesamtsystems E_{AB} lassen sich zwei weitere Größen bestimmen. Die Wechselwirkungsenergie der Fragmente im Molekül ΔE_{int} resultiert, wenn man die Energien E_A und E_B der eingefrorenen Fragmente abzieht (3.69).

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3.69)$$

Wird die Differenz aus der Energie des Gesamtsystems und den relaxierten Fragmenten gebildet, so wird die Bindungsdissoziationsenergie D_e erhalten (3.70).

$$D_e = E_{AB} - E_A^0 - E_B^0 \quad (3.70)$$

Zur Bindungsbildung werden zu Beginn die eingefrorenen Fragmente A und B in die Position gebracht, die sie im Gesamtsystem einnehmen, ohne das System relaxieren zu lassen. Dies entspricht der Beschreibung durch das Hartree-Produkt $\Psi_A \Psi_B$. Die Annäherung generiert als Energieänderung die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkung ΔE_{elstat} (3.71).

$$\Delta E_{elstat} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \iint dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} + \int dr V_B(r) \rho_A(r) + \int dr V_A(r) \rho_B(r) \quad (3.71)$$

Die ersten beiden Summanden sind repulsiv und beschreiben die Kern-Kern-Abstoßung und die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen. Die beiden verbleibenden Terme sind attraktiv und beschreiben die Anziehung der Kerne von einem Fragment und der Elektronen des anderen. Insgesamt ist die elektrostatische Energie in der Regel attraktiv und zeigt nur bei sehr kurzen Abständen ein repulsives Verhalten.

Das Hartree-Produkt $\Psi_A \Psi_B$ ist normalisiert, genügt aber nicht dem Pauli-Prinzip. Antisymmetrisierung mit dem Antisymmetrie-Operator \hat{A} und Renormalisierung mit der Normierungskonstante N resultieren in einer intermediären Wellenfunktion Ψ_0 (3.72) mit der zugehörigen Energie E^0 .

$$\Psi^0 = N \hat{A} \Psi_A \Psi_B \quad (3.72)$$

Die Energie, die sich aus dieser Änderung ergibt, wird Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} genannt (3.73) und führt zu einer Abnahme der Dichte im Bindungsbereich.

$$\Delta E_{Pauli} = E^0 - E_{AB}^0 \quad (3.73)$$

Der Pauli-Term ist immer repulsiv und beschreibt im Wesentlichen die quantenmechanischen Wechselwirkungen von besetzten Spinorbitalen untereinander.

Letztlich liefert die Relaxierung der Orbitale die Wellenfunktion des Gesamtsystems Ψ_{AB} mit der bereits oben beschriebenen Energie E_{AB} . Dies ergibt die Orbitalwechselwirkungsenergie ΔE_{orb} als Differenz von E_{AB} und der aus dem antisymmetrisierten Hartree-Produkt erhaltenen Energie E^0 (3.74).

$$\Delta E_{orb} = E_{AB} - E^0 \quad (3.74)$$

Es handelt sich dabei um die immer attraktive quantenmechanische Wechselwirkung von besetzten mit unbesetzten Spinorbitalen, sowohl innerhalb der Fragmente als auch zwischen ihnen. Die in diesem Schritt erfolgte Änderung in der Elektronendichte $\Delta \rho$ ergibt sich aus Gleichung (3.75)

$$\Delta \rho = \rho_{AB} - \rho^0 = \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}^{AB} - P_{\mu\nu}^0) \chi_{\mu} \chi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} \Delta P_{\mu\nu} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \quad (3.75)$$

in Abhängigkeit der Dichtematrizen P . In symmetrischen Molekülen besteht die Differenzdichtematrix $\Delta P_{\mu\nu}$ aus Blöcken einzelner irreduzibler Darstellungen Γ , deren Energien separat berechnet werden können und sich zur Gesamtorbitalenergie aufsummieren (3.76).

$$\Delta E_{orb} = \sum_{\Gamma} \Delta E^{\Gamma} \quad (3.76)$$

Je nach Symmetrie des entsprechenden Gesamtmoleküls ist somit die Aufteilung in verschiedene Bindungsanteile möglich.

Die Beiträge aus (3.71), (3.73) und (3.74) ergeben aufsummiert die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} (3.77).

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (3.77)$$

3.8.2 Natural Orbitals for Chemical Valence (NOCV)

Die von Mitoraj und Michalak entwickelte NOCV-Methode^[90-92] ist eine Erweiterung der von Nalewajski und Mrozek konzipierten Theorie der Valenz- und Bindungsordnungsindizes^[93,94]. Demnach gibt die gesamte chemische Valenz V für ein molekulares System an, wie viele Bindungen es besitzt. Die chemische Valenz V bzw. der zugehörige Operator \hat{V} können wie in (3.78) in Abhängigkeit des Differenzdichtematrixoperators $\Delta\hat{P}$ ausgedrückt werden.

$$V = \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{1}{2} (\hat{P} - \hat{P}^0) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{1}{2} \Delta\hat{P} | \Psi \rangle \quad (3.78)$$

Zur Konstruktion von Orbitalen φ im Rahmen der NOCV werden diese als Eigenvektoren von \hat{V} definiert (3.79).

$$\hat{V} \varphi_i = v_i \varphi_i \quad (3.79)$$

Die Eigenwerte v_i sind dabei die einzelnen Beiträge zur gesamten chemischen Valenz (3.80).

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (3.80)$$

Die Änderung in der Dichte bei der Relaxierung der Orbitale, die sogenannte Deformationsdichte $\Delta\rho$, ist definiert als (3.81).

$$\Delta\rho(r) = \sum_{i=1}^N v_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (3.81)$$

Es ergibt sich für die Deformationsdichte $\Delta\rho$, dass bei Relaxierung der Orbitale die Elektronendichte der donierenden Orbitale φ_{-k} zu den akzeptierenden Orbitalen φ_k verschoben wird. Beide Orbitale φ_{-k} und φ_k haben jeweils denselben Eigenwert v_k mit unterschiedlichem Vorzeichen. Lediglich diese Beiträge tragen zur gesamten Deformationsdichte bei (3.82), da die Eigenwerte der nicht an der Bindung beteiligten Orbitale gleich Null sind.

$$\Delta\rho(r) = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta\rho_k(r) = \sum_{k=1}^{N/2} v_k [-\varphi_{-k}^2(r) + \varphi_k^2(r)] \quad (3.82)$$

In dieser Arbeit findet die NOCV-Methode Verwendung in ihrer Kombination mit der EDA^[95]. Analog zu (3.75) berechnet sich die Deformationsdichte $\Delta\rho^{orb}$ aus den orthogonalisierten Orbitalen λ_i (3.83).

$$\Delta\rho^{orb} = \rho_{AB} - \rho^0 = \sum_{\mu\nu} \Delta P_{\mu\nu}^{orb} \lambda_\mu \lambda_\nu \quad (3.83)$$

Die Dichtematrix ΔP^{orb} wird dabei diagonalisiert (3.84)

$$\Delta P^{orb} C_i = v_i C_i \quad (3.84)$$

um die Deformationsdichten der einzelnen Paare von Orbitalen φ_i (3.85) aus der Koeffizientenmatrix C_{ij} und den orthonormierten Fragmentorbitalen λ_j zu erhalten.

$$\varphi_i = \sum_j C_{ij} \lambda_j \quad (3.85)$$

Die aus (3.82) berechneten Einzelbeiträge $\Delta\rho_k$ sind von der Symmetrie des Moleküls unabhängig und erlauben die Aufteilung der Deformationsdichte der Bindungsbildung gemäß Form (σ , π , δ usw.) auch für Moleküle mit C_I -Symmetrie. Die einzelnen Energiebeiträge ergeben sich aus (3.86)

$$\Delta E_{orb} = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta E_k^{orb} = \sum_{k=1}^{N/2} v_k [-F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS}] \quad (3.86)$$

mit den Diagonalmatrixelementen $F_{-k,-k}^{TS}$ und $F_{k,k}^{TS}$ der Kohn-Sham-Matrix bei $\rho = \rho^{TS}$, das den Mittelpunkt zwischen den Dichten ρ_{AB} und ρ^0 darstellt.

3.8.3 Natural Bond Orbital (NBO)

Im Hartree-Fock-Formalismus arbeiten wir mit den kanonischen Orbitalen ϕ_i , die die Eigenfunktionen des Fock-Operators nach (3.12) darstellen. Die kanonischen Orbitale sind über das ganze Molekül delokalisiert und erlauben keinen direkten Einblick in die Bindungssituation zwischen einzelnen Atomen. Es ist jedoch möglich durch Linearkombination der kanonischen Orbitale einen neuen Satz (lokalisierter) Orbitale zu erstellen (3.87).

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^N u_{ij} \phi_j \quad (3.87)$$

Ein Beispiel sind die bindungslokalisierten *Natural Bond Orbitals* (NBOs), die über Transformationen in mehreren Einzelschritten über die zentrenlokalisierten *Natural Atom Orbitals* (NAOs)^[96-98] erhalten werden.

Die NAOs werden aus der verwendeten MO-Basis durch eine *occupancy weighted symmetric orthogonalization*, eine nach Besetzungen gewichtete Orthogonalisierung, erzeugt. Dabei wird die Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ in atomzentrierte Blöcke P_{AA} , P_{BB} usw. aufgespalten, die jeweils diagonalisiert werden. Die so erhaltenen „pre-NAOs“ der verschiedenen Atomzentren werden je nach der Stärke ihrer Besetzung zu den pre-NAOs an anderen Zentren (hohe Besetzung) oder zu den NAOs am eigenen Zentrum (niedrige Besetzung) orthogonalisiert. Zuletzt erfolgt eine Orthogonalisierung der schwach besetzten NAOs eines Atoms zu den schwach besetzten NAOs an anderen Zentren. Die Diagonalelemente der entstandenen NAO-Dichtematrix entsprechen den Orbitalbesetzungen der Atome. Aus der Summe der Beiträge an einem Zentrum lässt sich seine Partialladung berechnen^[99].

Des Weiteren können aus der entstandenen NAO-Basis die in dieser Arbeit verwendeten *Wiberg bond indices*^[100] (WBIs) W_{AB} ermittelt werden, die eine von vielen Möglichkeiten darstellt, die Bindungsordnungen zwischen einzelnen Atomen in einem Molekül zu ermitteln. Für eine Bindung zwischen zwei Atomen A und B entspricht der *Wiberg bond index* der Summe der Quadrate der Nicht-Diagonalelemente der Dichtematrix der zugehörigen Atome (3.88).

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |P_{\mu\nu}|^2 \quad (3.88)$$

Um die NBOs zu erhalten werden die Beiträge zur Elektronendichte entfernt, die den unhybridisierten Rumpforbitalen (Besetzungszahlen von über 1.999 Elektronen) und freien

Elektronenpaaren (Besetzungszahlen über 1.9 Elektronen) entsprechen. Von den verbleibenden Beiträgen werden für jedes Paar von Atomen die Blöcke der Dichtematrix diagonalisiert. Als NBOs werden diejenigen Elemente definiert, deren Besetzung größer als 1.9 Elektronen ist. Das Ergebnis kann als Lewis-Struktur des Moleküls interpretiert werden.

4. Verwendete Methoden

Die in dieser Arbeit beschriebenen Moleküle wurden mit dem TURBOMOLE^[101] 6.1 Programmpaket und dessen Energien und Gradienten zunächst ohne Symmetriezwang geometrioptimiert. Zum Einsatz kam dabei die DFT-Methode und das GGA-Austauschfunktional B88^[71], sowie das Korrelationsfunktional P86^[72]. Als GTO-Basissatz wurde def2-TZVPP^[102] für die Valenzregion gewählt, bei schweren Atomen der Periode 5 und 6 wurden energiekonsistente effektive Kernpotentiale^[103] (ECPs) genutzt. Für die SCF- und Geometriekonvergenz wurden Standardkriterien verwendet und die RI-Näherung^[77,104] eingesetzt. Zur Verifizierung der stationären Punkte wurde die Hesse-Matrix^[105,106] mit dem aoforce^[107]-Modul analytisch berechnet. Thermodynamische Korrekturen bei 298,15 K und 1 atm wurden diesen Berechnungen entnommen.

Mit dem Programm ChemCraft^[108] wurden die erhaltenen optimierten Strukturen auf Symmetrie überprüft und bei geringer Abweichung mit entsprechendem Symmetriezwang nachoptimiert und erneut als stationärer Punkt charakterisiert. Die grafische Darstellung der Minimumsstrukturen erfolge ebenfalls mit ChemCraft.

Auf Basis der so ermittelten Strukturen wurden Single-Point-Energien unter Verwendung der ab initio-Methoden RI-MP2^[64,109]/def2-TZVPP und der nach den Spinkomponenten skalierten Methode RI-SCS-MP2^[65]/def2-TZVPP berechnet.

Für die Durchführung der Energiedekompositionsanalysen (EDA) und der EDA-NOCV-Rechnungen wurde das Programmpaket ADF2009.01^[110,111] verwendet. Dafür wurden die Strukturen unter Symmetriezwang mit dem BP86-Funktional und dem STO-Basissatz^[112] TZ2P in triple- ζ -Qualität nachoptimiert. Dabei kam in jedem SCF-Schritt ein Hilfsbasissatz^[113] aus s-, p-, d-, f- und g-STOs zur Näherung der Elektronendichte und des Coulomb- und Austauschfunktionals, sowie die *zeroth order regular approximation*^[83-85] (ZORA) zur Berücksichtigung relativistischer Effekte zur Anwendung. Im Verlauf dieser Arbeit wird diese Methode BP86/TZ2P+ genannt. Für die SCF- und Geometriekonvergenz wurden Standardwerte verwendet, die Integralgenauigkeit^[114,115] wurde auf den Wert 7 festgelegt. Die Änderung in der Geometrie der nachoptimierten Strukturen war minimal, eine erneute Charakterisierung als stationärer Punkt fand nicht statt.

Alle Orbitalabbildungen der Strukturen und der Fragmente, sowie die Abbildung der NOCV-Orbitale und -Deformationsdichten wurden mit dem Programm ADFview^[116] erstellt. Die Molekül-, Fragment- und NOCV-Orbitale wurden mit einer Contourvalue $0.45 \text{ e}/\text{\AA}^3$ gezeichnet. Für die NOCV-Deformationsdichten wurden geringere Contourvalues von 0.001 bis $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$ gewählt, die jeweils im Abbildungstext angegeben sind. Die Molekül- und Fragmentorbitale sind in blau-gelb abgebildet, die NOCV-Orbitale in orange-grün. Unbesetzte Orbitale sind mit geringerer Farbsättigung dargestellt. Der Elektronendichtefluss in den NOCV-Deformationsdichten erfolgt von dunkelrot nach hellblau.

Für die Betrachtung der Donor-Akzeptorbindung mit der EDA-Methode wurden die Ligandenfragmente entsprechend ihres Grundzustands mit besetzten σ -Orbitalen am koordinierenden Ligandenatom besetzt. Die Wahl des elektronischen Zustands des Mittelfragments ($E_m H_n$) erfolgte vorwiegend aus der Form und Symmetrie der Molekülorbitale der Gesamtkomplexe.

Lewisstrukturen, Partialladungen und *Wiberg bond indices* wurden im Rahmen einer NBO-Analyse in Gaussian09^[117] mit dem Modul NBO3.1^[118] unter Verwendung des BP86-Funktional und dem def2-TZVPP-Basissatz ermittelt.

5. Ergebnisse und Diskussion

In den fünf Abschnitten dieses Kapitels werden die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, vorgestellt und diskutiert.

Der erste Abschnitt 5.1 beschäftigt sich mit der experimentell zugrunde liegenden Hydrierungsreaktion von $[(L)_2(Mg_2)]$ ($L = [(MesNCMe)_2CH]^-$ mit Mes = Mesityl) von Jones *et al.* und untersucht denkbare Optimierungsmöglichkeiten.

In den Abschnitten 5.2, 5.3 und 5.4 werden die Komplexe und $[L_n(E_nH_m)]$ ($n = 1, 2$; $m = 0 - 4$) der Gruppen 13 – 15 analysiert. Schwerpunkte sind neben Geometrien und thermodynamischen Untersuchungen auch die Analyse der elektronischen Struktur und der Donor-Akzeptor-, sowie der E–E-Bindung.

Im letzten Abschnitt erfolgt eine abschließende Betrachtung zur Eignung der untersuchten Komplexe als lösliche Wasserstoffspeicher und ein Ausblick.

5.1 Hydrierung des Magnesium-Dimers $[(L)_2(Mg_2)]$

Auf der Basis der von Jones *et al.* durchgeführten Hydrierung des Magnesium-Dimers $[(L)_2(Mg_2)]$ ($L = [(MesNCMe)_2CH]^-$ mit Mes = Mesityl) durch die Aluminiumverbindung $[(NHC^{Dipp})(AlH_3)]^{[23]}$ (mit Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) werden in diesem Abschnitt die Geometrien der Magnesium-Verbindungen **2(R)** und **3(R)** ($R = Dipp, Mes$), sowie die Thermodynamik der Hydrierung analysiert. Bei den dafür berechneten Molekülen handelt es sich um die Modellverbindungen **2(Me)** bzw. **3(Me)**, in denen die Dipp- bzw. Mes-Reste in **2(Dipp)** und **3(Dipp)** bzw. **2(Mes)** und **3(Mes)** durch Methylgruppen ausgetauscht sind.

In der Untersuchung der Reaktionsenergien wurden die Aluminiumverbindungen um die Komplexe der Gruppe 13-Elemente Bor, Gallium und Indium erweitert. Die entsprechende Reaktion (**1a**) ist in Abbildung 6 dargestellt. Als Nebenprodukt des hydrierten Magnesiumdimers $[(L)_2(Mg_2H_2)]$ wird im Experiment mit dem Aluminiumkomplex die Verbindung $[(NHC^{Dipp})_2(Al_2H_4)]$ erhalten. Hier wurden ebenfalls Modellsysteme berechnet, in denen die Dipp-Reste durch Methyl ausgetauscht wurden, die im Folgenden mit $[(NHC)(EH_3)]$ und $[(NHC)_2(E_2H_4)]$ bzw. **1E_NHC** und **4E_NHC** ($E = B - In$) bezeichnet werden.

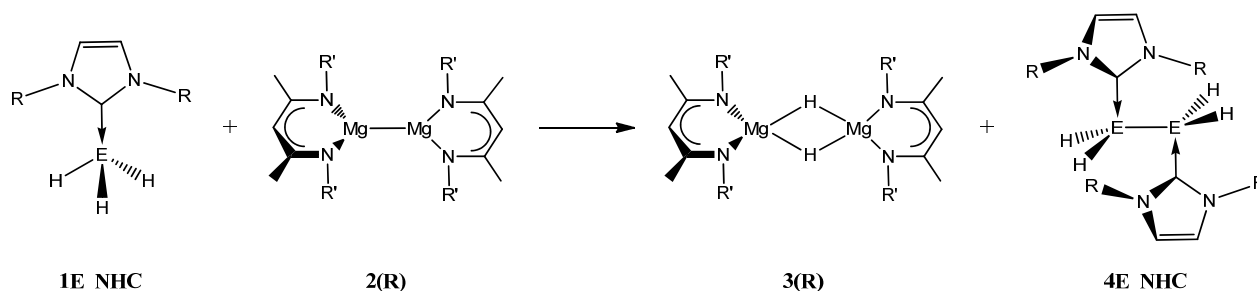


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Hydrierungsreaktion **(1a)** des Magnesium(I)-Dimers **2(R)** mit [(NHC)(EH₃)]-Komplexen **1E_NHC**. Experimentell: E = Al; R = Dipp; R' = Dipp, Mes; theoretisch: E = B – In; R/R' = Me.

Des Weiteren sind die thermodynamischen Unterschiede bei Austausch des Liganden von Interesse. Zu diesem Zweck wurde der NHC-Ligand in Reaktion **(1b)** (Abbildung 7) durch PMe₃ ersetzt. Entsprechend der gewählten Nomenklatur der Carbenkomplexe werden diese hier mit **1E_PMe₃** und **4E_PMe₃** benannt.

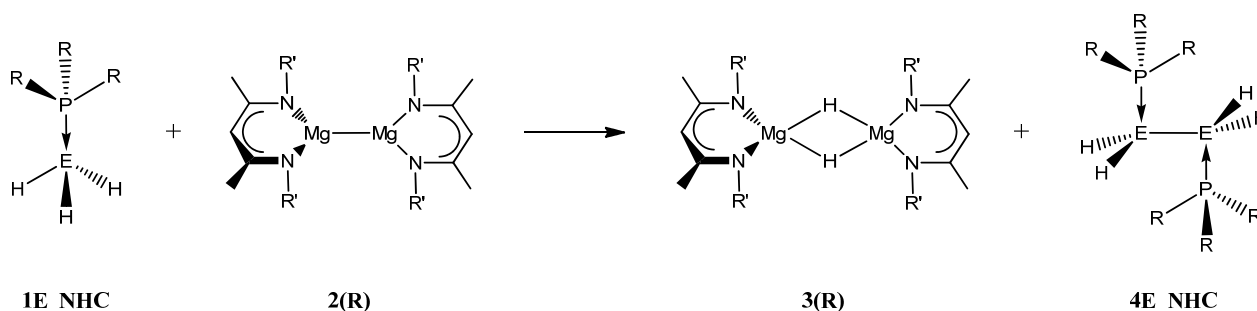


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Hydrierungsreaktion **(1b)** des Magnesium(I)-Dimers **2(R)** mit [(PMe₃)(EH₃)]-Komplexen **1E_PMe₃**. E = B – In; R/R' = Me.

Die Hydrierungsreaktion **(1a)** bzw. **(1b)** verläuft dann optimal, wenn die Reaktion möglichst exotherm ist. Durch die im Folgenden beschriebenen thermodynamischen Untersuchungen soll ermittelt werden, für welche Kombination des Liganden und des Gruppe 13-Atoms E dies gilt und welche dieser Kombinationen aufgrund eines stärker exothermen Verlaufs in der Praxis zur Optimierung der Hydrierung verwendet werden können. Um die so beobachteten Trends erklären zu können, wird eine weitere Analyse der Geometrien, Bindungssituationen und Ligandeneigenschaften der Ausgangsmoleküle **1E_NHC** und der ligandenstabilisierten Dimere **4E_NHC** benötigt. Diese Moleküle werden später im Abschnitt 5.2 behandelt und um schwächer hydrierte Analoga erweitert.

5.1.1 Geometrien und Energien

Die in Abbildung 8 gezeigten Geometrien der Modellsysteme **2(Me)** und **3(Me)** entstammen Gasphasenrechnungen auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Die Übereinstimmung der Geometrie mit den experimentellen Systemen mit Mes- bzw. Dipp-Resten ist gut. Beide Moleküle wurden ohne Symmetriezwang berechnet, zeigen aber nur wenig Abweichung von D_2 - bzw. C_2 -Symmetrie.

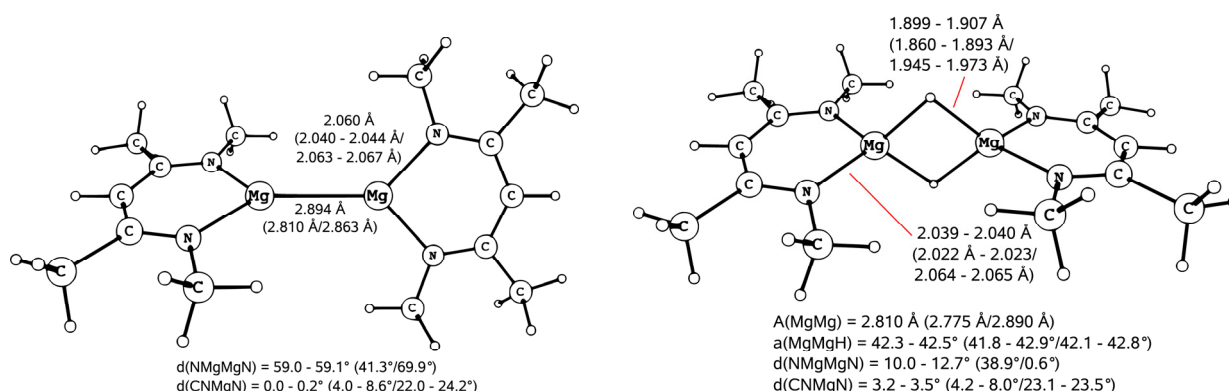


Abbildung 8: Optimierte Geometrien von **2(Me)** und **3(Me)** auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°]. Experimentelle Werte für das Mes^[119,120]- und Dipp^[121,122]-System sind in Klammern.

Die Bindungslänge der Mg(I)–Mg(I)-Bindung in **2(Me)** und **2(Mes)** verkürzt sich bei der Verbrückung um 0.8 bzw. 0.4 Å. Neben der 3-Zentren-2-Elektronen-Wechselwirkung^[123] mit den verbrückenden Wasserstoffen wird dieser Effekt auch durch den kleineren Ionenradius des formal in der Oxidationsstufe +2 vorliegenden Magnesiums begünstigt. Hingegen wird bei **3(Dipp)** eine minimale Verlängerung der Mg–Mg-Bindung beobachtet. Letzterer Abstand ist länger als die in **3(Me)** berechnete Bindungslänge, was vermutlich durch die sterische Abstoßung der großen Dipp-Reste zu erklären ist. Ebenso begründet dies für die beiden Moleküle **2(Dipp)** und **3(Dipp)** den C–N–Mg–N-Diederwinkel von über 20° und damit eine Verzerrung innerhalb des Ringes. Bezüglich der Verdrehung beider Mg-Ringe relativ zueinander zeigt sich bei den experimentellen Systemen ein unterschiedliches Verhalten. Während der N–Mg–Mg–N-Diederwinkel in **2(Mes)** mit 41.3° eine vergleichsweise geringe Verdrehung aufweist und sich bei Hydrierung zu **3(Mes)** kaum verändert, stehen bei **2(Dipp)** die Ringe mit 69.9° beinahe senkrecht zueinander und werden bei Verbrückung planar. In etwas abgeschwächter Form spiegelt sich dieses Verhalten im berechneten System wider.

Die Berechnung vom $(\text{Mg}_2\text{H}_2)^{2+}$ -Kation auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau ergibt eine Mg–Mg-Bindungslänge von 2.734 Å und eine Mg–H-Bindung von 1.826 Å. Somit kommt es bei Komplexierung mit β -Diketiminat zu einer Verlängerung der Bindungen. Der Mg–Mg–H-Winkel verändert sich hingegen nicht signifikant (42.8° in $(\text{Mg}_2\text{H}_2)^{2+}$). Damit ähneln die Werte im Komplex denen von neutralem zyklischen Mg_2H_2 , welches 6.2 kcal/mol über der linearen Grundzustandsverbindung liegt (Mg–Mg-Abstand: 2.869 Å, Mg–H-Abstand: 1.932 Å, Mg–Mg–H-Winkel: 42.1°). Die überbrückte Struktur des Mg_2H_2 konnte spektroskopisch bisher nicht nachgewiesen werden^[124].

Eine Bindungsverkürzung ist jedoch bei Komplexierung zu **2(Me)** zu beobachten. Dabei verändert sich der Mg–Mg-Abstand von 2.953 Å in $(\text{Mg}_2)^{2+}$ allerdings nur minimal. Der Bindungsabstand in neutralem Mg_2 liegt mit 3.574 Å deutlich höher. Hochgenaue Coupled-Cluster-Rechnungen sagen für Mg_2 sogar einen Wert von 3.930 Å voraus^[125].

Die eingangs beschriebene Reaktion **(1a)** (Abbildung 6) wurde von Jones *et al.*^[23] mit $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})(\text{AlH}_3)]$ durchgeführt. Die berechnete Reaktionsenergie auf RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau für die betrachteten Modellsysteme mit Methylresten beträgt -9.5 kcal/mol. Zum Vergleich mit entsprechenden Verbindungen **1E_NHC** anderer Atome der Gruppe 13 (B – In) und den entsprechenden Komplexen mit alternativem Liganden $\text{L} = \text{PMe}_3$ (Reaktion **(1b)**) sind Reaktionsenergien aller Systeme in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien für die Reaktionen **(1a)** und **(1b)** mit $\text{E} = \text{B} - \text{In}$ auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau in Klammern. Alle Werte in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
B	(1a)	-8.2 (-21.1; -18.6)	-9.6 (-22.6; -20.1)	1.6 (-11.3; -8.8)
Al	(1a)	-18.1 (-22.6; -20.9)	-17.8 (-22.3; -20.6)	-6.8 (-11.3; -9.5)
Ga	(1a)	-25.0 (-34.7; -32.5)	-25.0 (-34.7; -32.5)	-13.8 (-23.5; -21.3)
In	(1a)	-34.3 (-45.9; -43.7)	-35.3 (-46.9; -44.7)	-19.0 (-30.7; -28.4)
B	(1b)	-9.3 (-22.0; -20.0)	-11.9 (-24.6; -22.5)	1.3 (-11.4; -9.3)
Al	(1b)	-19.7 (-25.7; -24.2)	-20.0 (-26.0; -24.5)	-7.8 (-13.8; -12.3)
Ga	(1b)	-26.8 (-37.3; -35.3)	-27.2 (-37.8; -35.7)	-14.4 (-24.9; -22.9)
In	(1b)	-35.7 (-47.4; -45.4)	-34.2 (-45.9; -43.8)	-25.6 (-37.3; -35.2)

Die Reaktion ist für alle Systeme exergonisch im Bereich von -8.8 kcal/mol für **1B_NHC** bis hin zu -35.2 kcal/mol für **1In_PMe₃**. Für beide Reaktionen **(1a)** und **(1b)** zeichnet sich der deutliche Trend ab, dass die Reaktion für die Bor-Verbindungen am ungünstigsten abläuft und eine Verbesserung zu den schwereren Elementen hin ($\text{B} < \text{Al} < \text{Ga} < \text{In}$) auftritt. Eine weitere

Verbesserung wird erreicht, wenn anstatt des NHC-Liganden der Phosphin-Ligand PMe_3 verwendet wird. Daraus folgt, dass mit dem Einsatz von stabilisierenden Phosphinliganden und schwereren Elementen E der Hydrierungsschritt der Wasserstoffspeicherung mit $[(\text{L}_2)(\text{Mg}_2)]$ optimiert werden kann. In der Praxis muss aber die Anwendung von Komplexen schwerer Elemente E gegenüber des schlechteren Massenverhältnisses von gespeichertem H_2 zur Masse der eingesetzten Reagenzien abgewägt werden.

Gründe für die bessere Leistung der Komplexe schwerer Elemente und des Phosphinliganden können aufgrund der thermodynamischen Daten nicht genannt werden. Ansätze zu möglichen Erklärungen sollen aber die weiteren Untersuchungen der Bindungssituation in den folgenden Abschnitten liefern.

5.2 $[(\text{L})(\text{EH}_3)]$ - und $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$ -Systeme ($n = 4, 2, 0$) der Gruppe 13

Um die Anwendbarkeit der $[(\text{L})(\text{EH}_3)]$ - und $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$ -Komplexe in Bezug auf ihre Fähigkeit als Wasserstoffspeicher zu untersuchen, werden die in Abbildung 9 dargestellten Reaktionen thermodynamisch analysiert. Dabei wird zunächst die Komplexierungsreaktion (**2a**), bei der aus den freien Liganden L und EH_3 die Komplexe $[(\text{L})(\text{EH}_3)]$ (**1E** bzw. **1E_NHC** und **1E_PMe₃**) gebildet werden, betrachtet. Reaktion (**3a**) entspricht dann der Dimerisierungsreaktion von **1E** zu $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_4)]$ unter Abspaltung von H_2 . Bei diesen sowie den nachfolgenden Dehydrierungsreaktionen (**4**) und (**5**) kommt es schrittweise zu einer Reduktion an E von der Oxidationsstufe +3 in $[(\text{L})(\text{EH}_3)]$ zu 0 in $[(\text{L})_2(\text{E}_2)]$. Synthetisch gibt es Hinweise darauf, dass dies heterogen mit Kaliumgraphit KC_8 gelingen könnte^[24,32,33,41,42].

Da sich die theoretische Berechnung von KC_8 aber nur schwierig bewerkstelligen lässt, wurden die Reaktionen (**3a**) bis (**6a**) unter Oxidation des hydridischen Wasserstoffs der Komplexe zu H_2 betrachtet. Ein direkter Vergleich mit dem Experiment ist daher nicht möglich, jedoch können die erhaltenen Energien in Relation gesetzt werden. Die Gesamtreaktion (**6a**) stellt die Summe der Reaktionen (**2a**) bis (**5**) dar, wobei Reaktion (**2a**) doppelt einfließt.

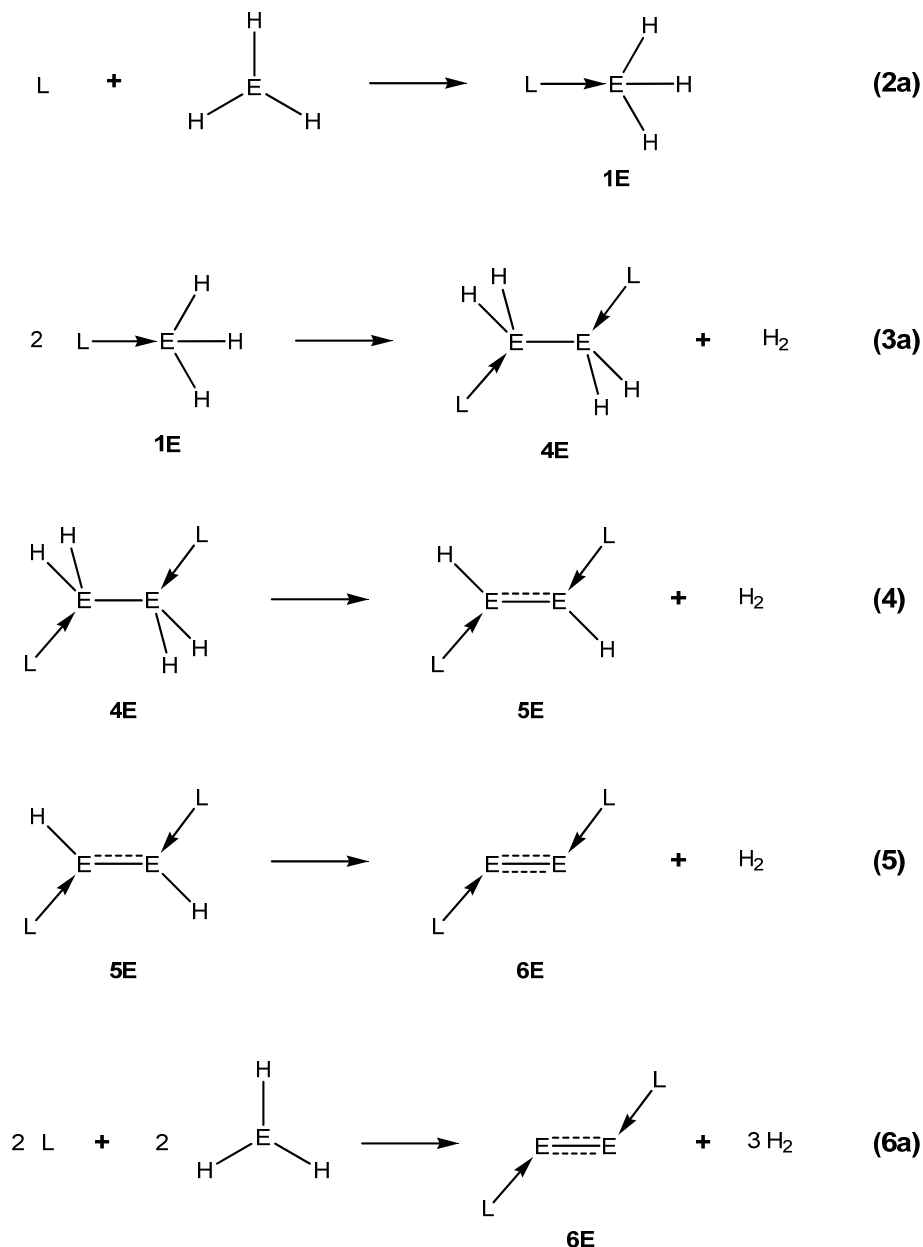


Abbildung 9: Untersuchte Reaktionen (2a) – (6a) der Gruppe 13-Verbindungen mit E = B – In; L = NHC und PMe₃.

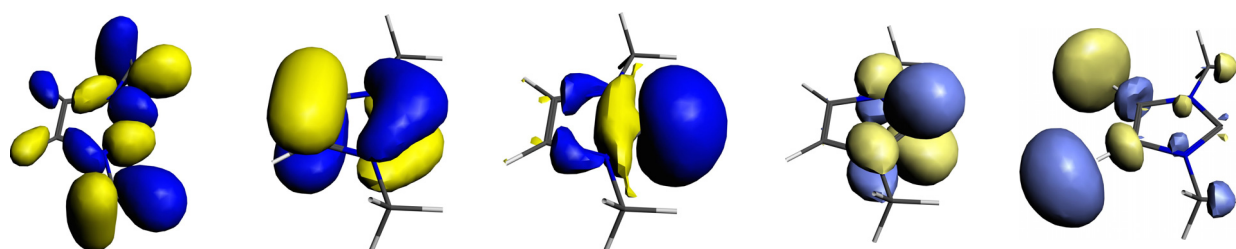
Die in Abbildung 9 gezeigten Verbindungen 1E und 4E bis 6E sind teilweise mit gestrichelten Zwei- bzw. Dreifachbindungen zwischen den Atomen E dargestellt. Durch die Analyse der elektronischen Struktur und der Bindungssituation soll im Folgenden auch geklärt werden, wie hoch die Wertigkeit dieser Bindungen anzusehen ist.

5.2.1 Systeme mit Carben-Ligand (L = NHC)

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) wurden bereits in zahlreichen theoretischen Studien beschrieben und auf ihre Eigenschaften als Liganden untersucht^[126-130].

Von den Grenzorbitalen von NHC (Abbildung 10) entspricht das HOMO dem freien Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoff C^{NHC} . Dieses ist zu einer σ -Donierung in ein unbesetztes Orbital am Zentralatom von entsprechender Symmetrie in der Lage.

C^{NHC} ist sp^2 -hybridisiert und verfügt des Weiteren über jeweils einen orthogonalen Satz besetzter (HOMO-1 und HOMO-4) und unbesetzter (LUMO+1 und LUMO+5) π -Orbitale. Dabei fällt auf, dass sich lediglich die zur Ringebene senkrecht stehenden π -Orbitale energetisch in der Nähe des HOMOs befinden. Im Vergleich zum HOMO-4 und LUMO+5 verfügen sie über deutlich größere Orbitalkoeffizienten an C^{NHC} . Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass die zur Ringebene senkrechten π -Orbitale für mögliche Wechselwirkungen (sowohl Donierung als auch Rückdonierung) mit dem Zentralfragment leichter zugänglich sind.



HOMO-4 E = -9.29 eV

HOMO-1 E = -5.56 eV

HOMO E = -4.78 eV

LUMO+1 E = 0.02 eV

LUMO+5 E = 1.81 eV

Abbildung 10: Grenzorbitale von NHC auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Theoretische Untersuchungen der Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen beschäftigen sich vornehmlich mit der Frage, ob neben der starken σ -Donierung auch die π -Rückdonierung eine signifikante Rolle spielt oder ob sie eher zu vernachlässigen ist. Eine Beteiligung der besetzten π -Orbitale des NHC in Form einer π -Donierung ist seltener Gegenstand der Diskussionen^[131].

Ein Argument für die geringe π -Akzeptorstärke des NHC sind die in direkter Nachbarschaft zum Carben-Kohlenstoffatom befindlichen zwei Stickstoffatome und deren mögliche Donierung von π -Elektronendichte in das unbesetzte p_π -Orbital^[132]. Dadurch kommt es zu einer Verstärkung der σ -Donorstärke und der damit verbundenen Verminderung der π -Akzeptorstärke an C^{NHC} ^[133,129].

5.2.1.1 Geometrien und Energien

In Abbildung 11 sind die optimierten Geometrien der NHC-Komplexe und ihrer Edukte mit ihrer Molekülsymmetrie und den wichtigsten Bindungslängen, sowie Bindungs- und Diederwinkeln gezeigt. Die Übereinstimmung der Modellsysteme **1E_NHC**^[134-137], **4B_NHC**^[138], **4Al_NHC**^[139],

5B_NHC^[140] und **6B_NHC**^[141] mit den experimentellen Strukturen mit substituierten NHC-Liganden ist gut.

Alle Verbindungen [(NHC)(EH₃)] (**1E_NHC**) haben eine zum NHC-Ring senkrecht stehende Spiegelebene. Im Vergleich zu den unkomplexierten Hydriden **EH₃** verlängert sich die E–H-Bindung bei Komplexierung mit **NHC**, gleichzeitig ändert sich die Hybridisierung von E von sp² in den planaren Hydriden zu sp³ mit tetraedrischem Zentralatom E. Des Weiteren verkürzt sich die C^{NHC}–N-Bindung im Carben-Ring. Beide Beobachtungen weisen darauf hin, dass eine [NHC→EH₃]-σ-Donierung der Elektronendichte vorliegt, die eine höhere Akzeptorfähigkeit des C^{NHC} bezüglich der N→C^{NHC}-π-Donierung bedingt.

Die Komplexe [(NHC)₂(E₂H₄)] (**4E_NHC**) nehmen eine gestaffelte Konformation mit C_s-Symmetrie ein und zeigen eine *trans*-Orientierung der Liganden. Die C^{NHC}–E-Donor-Akzeptorbindung verkürzt sich etwas im Vergleich zu **1E_NHC**. Da innerhalb einer Gruppe die kovalenten Radien zunehmen, wäre eine naheliegende Annahme, dass sich die E–E- und E–C-Bindungslängen bei den schwereren Elementen vergrößern. Jedoch verändert sich der Ga–C-Bindungsabstand in **4Ga_NHC** im Vergleich zum Al-Analog nicht signifikant, der Ga–Ga-Abstand verkürzt sich sogar um mehr als 0.1 Å. Der „Zickzack“-Effekt verschiedener physikalischer und chemischer Eigenschaften innerhalb einer Gruppe im Periodensystem ist lange bekannt und beschreibt eine Stabilisierung der s-Elektronen für Atome der vierten und sechsten Periode. Als Grund wird das Verhalten der Elektronegativität innerhalb einer Gruppe, die im Falle der Gruppe 13 für Gallium ansteigt und zu Indium wieder sinkt, diskutiert^[142,143].

Unterschiede im Strukturmotiv zeigen sich bei den Verbindungen [(NHC)₂(E₂H₂)] (**5E_NHC**), bei denen für E = B – Ga C_s-Symmetrie vorliegt und die Zentralatome E trigonal planar koordiniert sind. Anders bei **5In_NHC**, welches zwar auch eine planare E₂H₂-Einheit und eine anti-periplanare Anordnung der Liganden besitzt, jedoch sind die Indiumatome mit einem H–In–In–C-Diederwinkel von 71.1° trigonal pyramidal koordiniert. **5In_NHC** ist C_i-symmetrisch und weist als weiteren Unterschied zu den übrigen **5E_NHC** eine Verlängerung der C^{NHC}–E-Donor-Akzeptorbindung auf. Die E–E-Bindung wird gegenüber den [(NHC)₂(E₂H₄)]-Komplexen aber in allen Fällen kürzer.

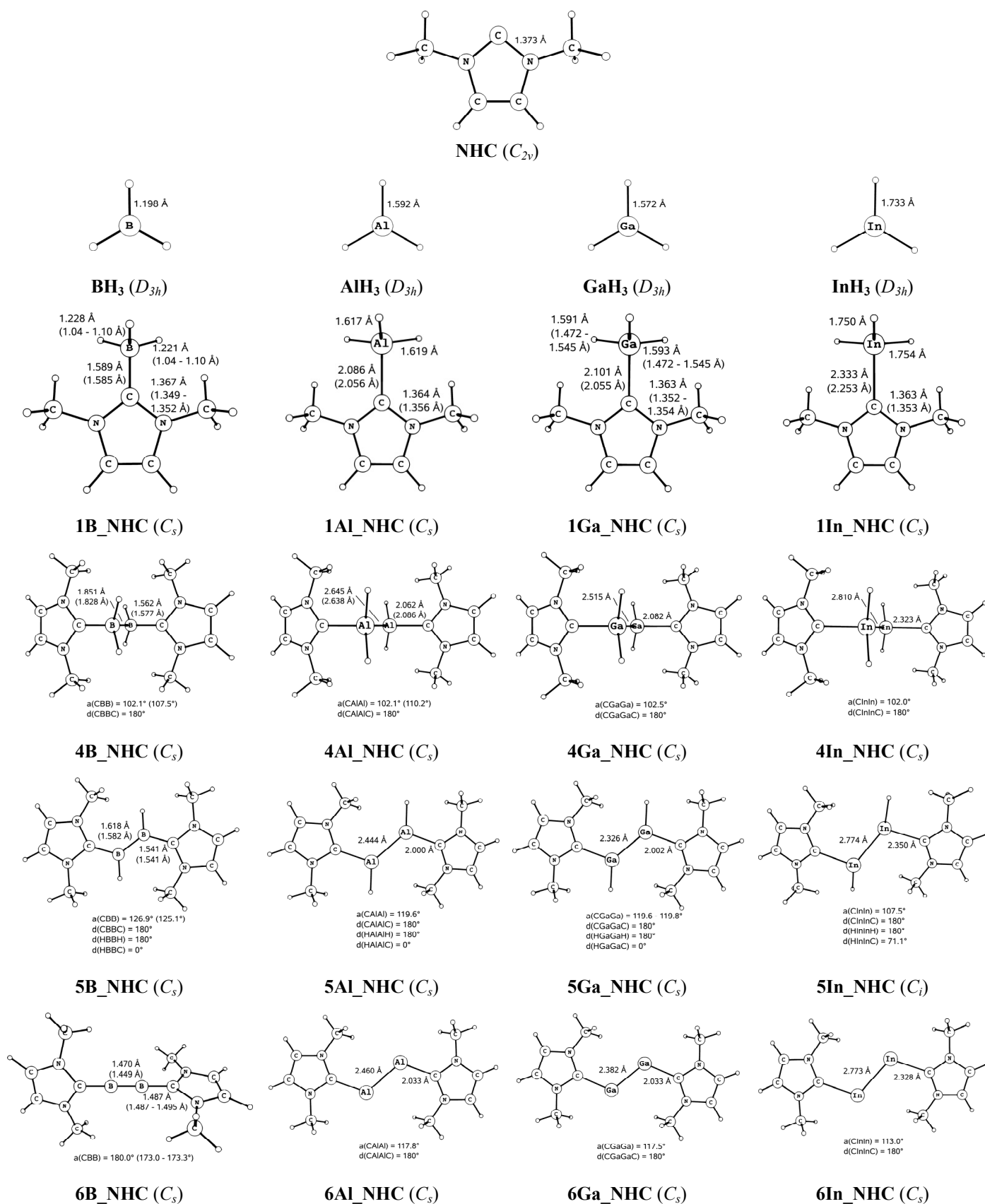


Abbildung 11: Optimierte Geometrien der NHC-Komplexe auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°]. Experimentelle Werte der substituierten Systeme in Klammern.

Auch bei den Geometrien der $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ -Komplexe (**6E_NHC**) treten deutliche Unterschiede auf. Der Bor-Komplex **6B_NHC** ist C_2 -symmetrisch und hat eine lineare C–B–B–C-Anordnung. Sowohl die B–C- als auch die B–B-Bindung sind wesentlich kürzer als im hydrierten Komplex $[(\text{NHC})_2(\text{B}_2\text{H}_2)]$. Die Übereinstimmung mit der von Braunschweig *et al.*^[141] synthetisierten und charakterisierten Verbindung $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{B}_2)]$ ist gut. Der berechnete B–B-Abstand von 1.470 Å liegt außerdem im Bereich zuvor berechneter B–B-Dreifachbindungen von vergleichbaren Komplexen $[(\text{L})_2(\text{B}_2)]$ (L = CO, 1.459 Å; L = N₂, 1.453 Å; L = BO[−], 1.493 Å auf BP86/TZ2P-Niveau)^[144]. Die beiden NHC-Liganden liegen nicht in einer Ebene, sondern ihre Ringe sind um 71.3° verdreht. Im Gegensatz dazu haben die Verbindungen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ mit E = Al – In C_s -Symmetrie zwar ebenfalls eine planare C–E–E–C-Einheit, aber abgewinkelte und anti-periplanar angeordnete Liganden. Der C–E–E-Winkel verkleinert sich von 117.9° für **6Al_NHC** zu 113.0° bei **6In_NHC**. Dabei bleibt der In–In-Abstand im Vergleich zu $[(\text{NHC})_2(\text{In}_2\text{H}_2)]$, welches ein anderes Strukturmotiv aufzeigt als die übrigen **5E_NHC**, nahezu gleich, während für E = Al, Ga eine leichte Verkürzung zu beobachten ist.

Von den in Tabelle 2 gezeigten berechneten Energien der Reaktionen (**2a**) bis (**6a**) (Abbildung 9) werden im Folgenden nur die freien Gibbs-Energien ΔG diskutiert, da diese für Reaktionen bei Raumtemperatur relevant sind. Die Komplexierungsreaktion (**2a**) ist exergonisch für alle $[(\text{NHC})(\text{EH}_3)]$ und weist auf starke Donor-Akzeptorbindungen hin. Diese sind für das leichteste Element Bor am stärksten und zeigen den Trend B < Al < Ga < In. Dass sich BH₃ hier als eine stärkere Lewisäure als AlH₃ darstellt ist nicht trivial. Halogenverbindungen AlX₃ weisen in der Regel eine stärkere Lewisazidität auf als die korrespondierenden BX₃^[145,146]. Die intrinsische Lewisazidität des Zentralatoms E wird von der Elektronegativität und π -Donorstärke der Substituenten X beeinflusst^[147,148]. Die Dimerisierungsreaktion (**3a**) zu $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_4)] + \text{H}_2$ ist endergonisch für **4B_NHC** und **4Al_NHC**, thermoneutral für **4Ga_NHC** und exergonisch für **4In_NHC** und wird damit (anders als Reaktion (**2a**)) thermodynamisch günstiger für schwerere Gruppe 13-Elemente E. Die weiteren Reduktionen (**4**) und (**5**) zu $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ und $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ sind endergonisch für alle Systeme. Bei Reaktion (**4**) steigt die Endergonizität von Bor zu Aluminium leicht an und wird für Gallium wieder kleiner. Reaktion (**5**) wird für schwerere E stetig günstiger.

Tabelle 2: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien der Reaktionen **(2a)** – **(6a)** aus Abbildung 9 mit L = NHC auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau sind in Klammern. Alle Werte sind in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
B	(2a)	-59.0 (-59.0; -54.3)	-56.9 (-56.9; -52.1)	-45.8 (-45.8; -41.1)
B	(3a)	14.6 (7.2; 10.8)	13.6 (6.2; 9.8)	15.4 (8.1; 11.7)
B	(4)	28.5 (32.6; 33.6)	24.8 (28.9; 29.9)	20.3 (24.3; 25.3)
B	(5)	50.9 (60.3; 59.4)	47.4 (56.8; 55.9)	35.6 (45.1; 44.2)
B	(6a)	-24.0 (-17.8; -4.8)	-28.0 (-21.8; -8.7)	-20.3 (-14.1; -1.0)
Al	(2a)	-42.1 (-45.9; -43.6)	-40.5 (-44.4; -42.1)	-29.4 (-33.2; -30.9)
Al	(3a)	4.7 (5.8; 8.6)	5.4 (6.5; 9.3)	7.1 (8.1; 11.0)
Al	(4)	30.6 (35.4; 39.3)	29.2 (34.1; 38.0)	21.9 (26.8; 30.7)
Al	(5)	38.9 (42.5; 43.5)	37.6 (41.2; 42.1)	29.7 (33.2; 34.2)
Al	(6a)	-10.0 (-8.1; 4.3)	-8.8 (-7.0; 5.4)	-0.1 (1.7; 14.1)
Ga	(2a)	-36.7 (-43.1; -40.0)	-35.1 (-41.6; -38.4)	-24.0 (-30.5; -27.3)
Ga	(3a)	-2.2 (-6.3; -3.0)	-1.8 (-5.9; -2.6)	0.0 (-4.1; -0.8)
Ga	(4)	23.1 (27.6; 31.2)	21.8 (26.3; 29.9)	13.7 (18.3; 21.8)
Ga	(5)	26.5 (35.4; 34.4)	25.0 (34.0; 32.9)	18.6 (27.6; 26.5)
Ga	(6a)	-26.0 (-29.5; -17.3)	-25.2 (-28.7; -16.5)	-15.7 (-19.3; -7.1)
In	(2a)	-29.9 (-37.9; -34.8)	-27.9 (-35.9; -32.9)	-18.6 (-26.6; -23.6)
In	(3a)	-11.5 (-17.6; -14.2)	-12.1 (-18.1; -14.8)	-5.2 (-11.3; -7.9)
In	(4)	11.8 (17.5; 18.8)	12.4 (18.1; 19.4)	1.3 (7.0; 8.3)
In	(5)	10.7 (12.5; 14.0)	9.7 (11.4; 13.0)	5.4 (7.1; 8.7)
In	(6a)	-48.8 (-63.4; -51.1)	-45.8 (-60.5; -48.1)	-35.8 (-50.4; -38.1)

Reaktionen **(3a)** bis **(5)** laufen unter H_2 -Freisetzung ab. Daraus lässt sich beurteilen, wie gut die Systeme als Wasserstoffspeicher fungieren können. Außer Reaktion **(3a)**, die für Indium leicht exergonisch und für Gallium thermoneutral ist, sind alle Reaktionen **(3a)** bis **(5)** endergonisch. Dies bedeutet, dass die Komplexe in Hydrierungen verwendet werden können, wenn sie mit Verbindungen kombiniert werden, die genügend Energie freisetzen um die Dehydrierung zu kompensieren. Thermodynamisch würde sich die Verwendung der Indium-Komplexe dafür am besten eignen, jedoch wäre aufgrund des hohen Gewichts von Indium das Massenverhältnis an speicherbarem Wasserstoff sehr gering. Reaktion **(6a)** ist die Summe aus dem Doppelten von Reaktion **(2a)** und den Reaktionen **(3a)** bis **(5)** und gibt die Thermodynamik der Bildung von $[(NHC)_2(E_2)]$ aus zwei Liganden NHC und zwei Hydriden EH_3 wieder. Die Reaktion ist exergonisch für alle Systeme und am günstigsten für $E = In$, obwohl die Bildung des Komplexes $[(NHC)(InH_3)]$ in Reaktion den kleinsten exergonischen Wert aufweist. Auf das Indium-System folgen Bor, dann Gallium und Aluminium ($In > B > Ga > Al$) und damit folgt der Trend der Exergonizität nicht der Stellung der Elemente innerhalb der Gruppe oder ihrer Elektronegativität. Dies kommt dadurch zustande, dass die Reaktionsenergien der Einzelreaktionen in unterschiedlichem Maße zu den schwereren Homologen hin geringer werden. Ob korrelierende

Effekte in den Bindungssituationen der Komplexe **6E_NHC** gefunden werden können soll in den folgenden Analysen betrachtet werden.

Insgesamt spiegeln die in der Tabelle angegebenen Werte auf MP2/def2-TZVPP- und SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau die Trends der BP86/def2-TZVPP-Energien wider.

5.2.1.2 Bindungsanalysen

5.2.1.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der EDA-Analyse angegeben. Um die Donor-Akzeptorbindung zu untersuchen wurden als Fragmente die E_mH_n -Einheit ($m = 1, 2$; $n = 0, 2 - 4$) und die NHC-Liganden ausgewählt. Die elektronischen Zustände der E_mH_n -Fragmente wurden so gewählt, dass sie der elektronischen Struktur des jeweiligen Gesamtkomplexes entsprechen.

Tabelle 3: EDA-Ergebnisse der Donor-Akzeptor-Bindung von **1E_NHC** und **4E_NHC** bis **6E_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden NHC bzw. $(NHC)_2$ und die (E_mH_n) -Einheit im elektronischen Referenzzustand. Alle Werte in kcal/mol.

	1E_NHC	4E_NHC	5E_NHC	6E_NHC
E = B	C_s	C_s	C_s	C_2
ΔE_{int}	-80.3	-169.4	-216.3	-307.5
ΔE_{Pauli}	164.8	360.3	331.3	259.0
ΔE_{elstat}	-120.3 (49.1%)	-249.9 (47.2%)	-248.0 (45.3%)	-252.3 (44.5%)
ΔE_{orb}	-124.9 (50.9%)	-279.7 (52.8%)	-299.5 (54.7%)	-314.2 (55.5%)
$\Delta E_{a'}/a$	-117.2 (93.8%)	-264.5 (94.6%)	-239.9 (80.1%)	-206.0 (65.5%)
$\Delta E_{a''}/b$	-7.8 (6.2%)	-15.2 (5.4%)	-59.6 (19.9%)	-108.3 (34.5%)
E = Al	C_s	C_s	C_s	C_s
ΔE_{int}	-50.0	-98.3	-137.2	-85.7
ΔE_{Pauli}	88.2	199.4	210.4	291.1
ΔE_{elstat}	-90.2 (65.3%)	-188.1 (63.2%)	-209.4 (60.2%)	-214.4 (56.9%)
ΔE_{orb}	-47.9 (34.7%)	-109.6 (36.8%)	-138.2 (39.8%)	-162.4 (43.1%)
$\Delta E_{a'}$	-43.4 (90.6%)	-100.6 (91.7%)	-100.3 (72.5%)	-129.7 (79.9%)
$\Delta E_{a''}$	-4.5 (9.4%)	-9.1 (8.3%)	-38.0 (27.5%)	-32.7 (20.1%)
E = Ga	C_s	C_s	C_s	C_s
ΔE_{int}	-44.8	-88.2	-131.9	-74.3
ΔE_{Pauli}	111.9	246.7	281.7	306.2
ΔE_{elstat}	-103.7 (66.2%)	-216.6 (64.7%)	-256.9 (62.1%)	-226.1 (59.4%)
ΔE_{orb}	-53.0 (33.8%)	-118.4 (35.4%)	-156.7 (37.9%)	-154.3 (40.6%)
$\Delta E_{a'}$	-48.7 (92.0%)	-109.4 (92.4%)	-121.8 (77.7%)	-124.6 (80.8%)
$\Delta E_{a''}$	-4.3 (8.0%)	-9.0 (7.6%)	-34.9 (22.3%)	-29.7 (19.2%)
E = In	C_s	C_s	C_i	C_s
ΔE_{int}	-36.5	-70.6	-53.8	-56.9
ΔE_{Pauli}	91.5	194.9	244.2	230.7
ΔE_{elstat}	-90.1 (70.4%)	-182.6 (68.8%)	-192.6 (64.6%)	-182.7 (63.5%)
ΔE_{orb}	-37.9 (29.6%)	-82.9 (31.2%)	-105.4 (35.4%)	-105.0 (36.5%)
$\Delta E_{a'}/ag$	-34.4 (90.8%)	-75.3 (90.0%)	-35.2 (33.4%)	-83.7 (79.7%)
$\Delta E_{a''}/au$	-3.5 (9.2%)	-7.6 (9.1%)	-70.2 (66.6%)	-21.3 (20.3%)

Die Spiegelebene der C_s -symmetrischen Verbindungen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$ liegt in der Ebene der Atome E. Die in der Tabelle angegebenen Energien ΔE_a beziehen sich auf Orbitalbeiträge, die symmetrisch zur Spiegelebene sind, $\Delta E_a'$ auf zur Spiegelebene anti-symmetrische Beiträge. Für die Moleküle $[(\text{NHC})_2(\text{In}_2\text{H}_2)]$ (**5In_NHC**) in C_i -Symmetrie und $[(\text{NHC})_2(\text{B}_2)]$ (**6B_NHC**) in C_2 -Symmetrie sind die Orbitalbeiträge entsprechend ihrer Symmetrie aufgeteilt und können nicht direkt mit den übrigen Werten verglichen werden. Dissoziationsenergien und Präparationsenergien wurden nicht berechnet, da die globalen Minima der E_2H_n -Moleküle unterschiedlichen, meist verbrückten Strukturen entsprechen^[149-152].

Die in der EDA gewählte Fragmentbesetzung des EH_3 in den Komplexen **1E_NHC** entspricht seiner Grundzustandsbesetzung mit einem HOMO von π -Symmetrie und einem σ -LUMO (Abbildung 12). Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} dieser Verbindungen folgt dem gleichen Trend wie die Komplexierungsenergien (Reaktion (**2a**)), also kleiner werdend bei schwererem E, während der Bor-Komplex mit -80.3 kcal/mol einen deutlich höheren Wert hat als die anderen Gruppe 13-Komplexe. BH_3 weist nicht nur eine höhere Lewis-Azidität auf und wird damit von den Elektronen des Liganden besser angezogen, es besitzt außerdem einen schlechter von Elektronen abgeschirmten Kern. Anders als bei den Komplexen von $\text{E} = \text{Al} - \text{In}$ besteht die attraktive Energie der Donor-Akzeptorbindung zu mehr als der Hälfte aus dem Orbitalterm ΔE_{orb} (50.9%), während bei den schwereren Komplexen der elektrostatische Beitrag ΔE_{elstat} mit 65.3 bis 70.4% deutlich dominiert. Der Orbitalterm besteht für alle **1E_NHC** zu über 90% aus ΔE_a , den zur Spiegelachse symmetrischen Beiträgen. Den größten Anteil daran hat die σ -Donierung des freien Elektronenpaares des NHC-Liganden (HOMO) in das leere σ -Akzeptororbital von EH_3 (LUMO). Zusammen mit der zugehörigen NOCV-Deformationsdichte $\Delta \rho_1$ und dem entstandenen Molekülorbital sind die Fragmentorbitale in Abbildung 12 der Aluminium-Spezies exemplarisch für alle Komplexe **1E_NHC** gezeigt.

Der Energiebeitrag der σ -Donierung ist für alle Komplexe ähnlich und liegt bei ca. 70 - 80% der gesamten Orbitalbeiträge. Betrachtet man jedoch das zugehörige Molekülorbital der σ -Bindung $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{EH}_3)$ so fällt auf, dass es beim leichten Element Bor dem tiefliegenden HOMO-4 bei -7.39 eV entspricht und beim schweren Indium nur dem HOMO-2 mit -6.64 eV. Das Energieniveau des LUMOs liegt energetisch tief und in der Nähe des HOMOs des Liganden, was zu einer besseren Stabilisierung führt.

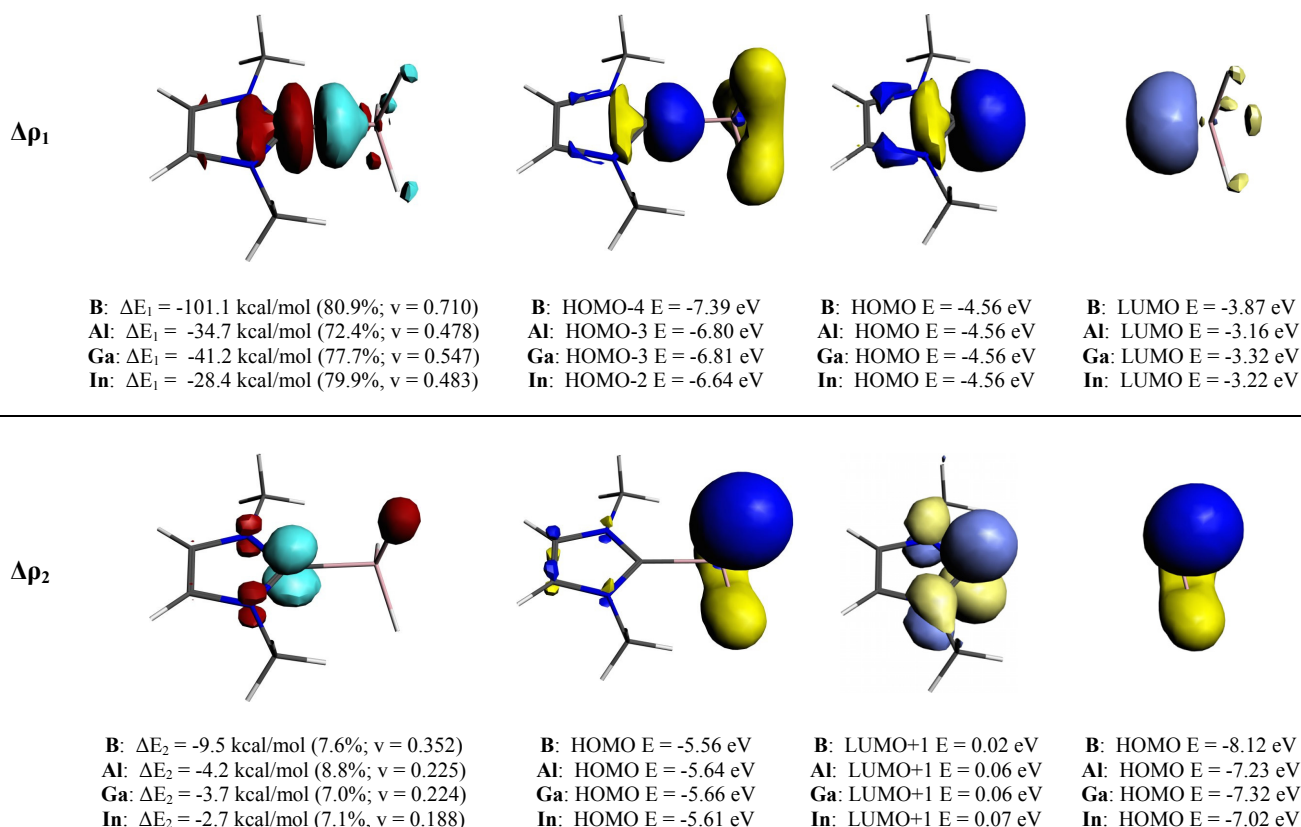
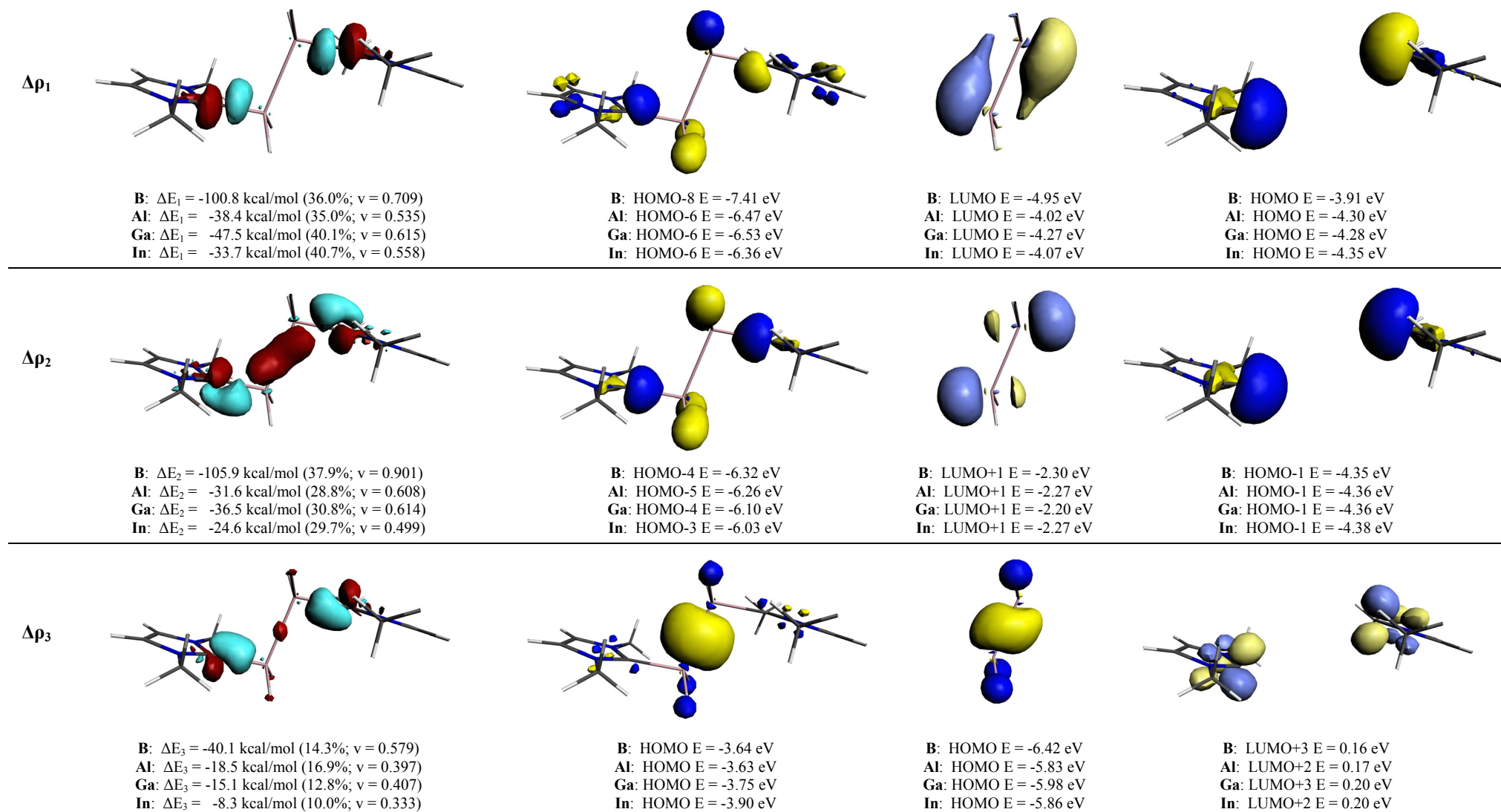


Abbildung 12: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **1Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind der NHC-Ligand und (EH_3) im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Ein weiterer kleiner, aber trotzdem signifikanter, Beitrag zur Orbitalenergie ist die in der Deformationsdichte $\Delta\rho_2$ zu sehende π -Rückbindung des EH_3 -HOMOs mit π -Symmetrie in das zur NHC-Ringebene senkrechte π -Akzeptororbital LUMO+1 des Carbens. Die zur Orbitalenergie beitragenden Energien sind hier mit 7 – 9% gering. Auch quantitativ ist durch kleine Eigenwerte v zwischen 0.188 und 0.352 gegeben, dass nur wenig Elektronendichte verschoben wird. Das resultierende Molekülorbital HOMO entspricht somit in seiner Form sehr stark dem entsprechenden Orbital (HOMO) am EH_3 -Fragment.

Im Fall von **1Ga_NHC** ist der bereits oben erwähnte Zickzack-Trend in den Einzelbeiträgen ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} wieder zu finden. Da sie sich gegenseitig aufheben, wirken sich diese Schwankungen aber nicht auf den Trend der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} aus.

Abbildung 13: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **4Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind der (NHC)₂-Ligand und (E₂H₄) im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Für die Donor-Akzeptorbindung in $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_4)]$ ergeben sich Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} , die kaum vom Doppelten der Energien der $[(\text{NHC})(\text{EH}_3)]$ -Systeme abweichen. Von den in Abbildung 13 dargestellten Deformationsdichten von $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2\text{H}_4)]$ (exemplarisch für die Komplexe mit $\text{E} = \text{B} - \text{In}$) zeigt auf den ersten Blick nur $\Delta \rho_1$ eine σ -Donierung, nämlich die $(+)/(-)$ - σ -Donierung des Liganden-HOMO in das LUMO der E_2H_4 -Einheit. Die Deformationsdichte $\Delta \rho_2$ sieht eher nach einer π -Rückdonierung aus dem E_2H_4 -HOMO aus. Bei Betrachtung der beteiligten NOCV-Orbitale in Abbildung 14 wird jedoch klar, dass es sich tatsächlich aber um die $(+)/(+)$ - σ -Donierung des Liganden handelt, die einen erheblichen Anteil sowohl des E_2H_4 -HOMO als auch des Liganden-LUMO+2 (LUMO+3 für $\text{E} = \text{B}, \text{Ga}$) enthält. Die Hybridisierung der Orbitale auf diese Weise ist nur möglich, da bei diesem Strukturtyp die Carbenringe senkrecht zur E_2 -Ebene stehen und damit eine Überlappung der zur Ringebene senkrechten π -Orbitale an C^{NHC} mit den Orbitalen des E_2H_4 -Fragments möglich ist. Der Gesamtanteil der σ -Donierung $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{E}_2\text{H}_4) \leftarrow (\text{NHC})$, also die Summe von ΔE_1 und ΔE_2 addiert sich zu ca. 70% und liegt damit im Bereich des Energiebeitrags der σ -Bindung in $[(\text{NHC})(\text{EH}_3)]$. Außerdem spiegelt der Eigenwert v , welcher für $\Delta \rho_2$ hohe Werte von bis zu 0.9 annimmt, eine starke Elektronendichteverchiebung von nahezu einem Elektron wider. Für $\Delta \rho_3$, also die π -Rückdonierung des HOMOs der E_2H_4 -Einheit in das LUMO+2/+3 der NHC, ist diese Elektronendichteverchiebung mit $v = 0.333$ bis 0.579 geringer.

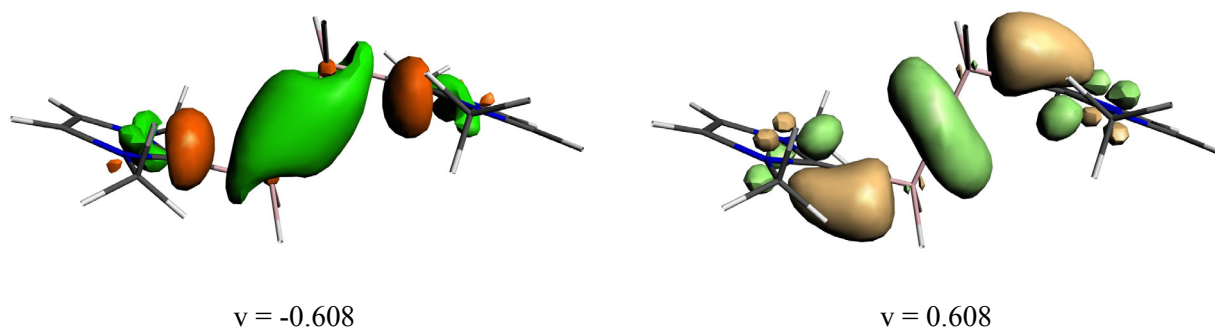


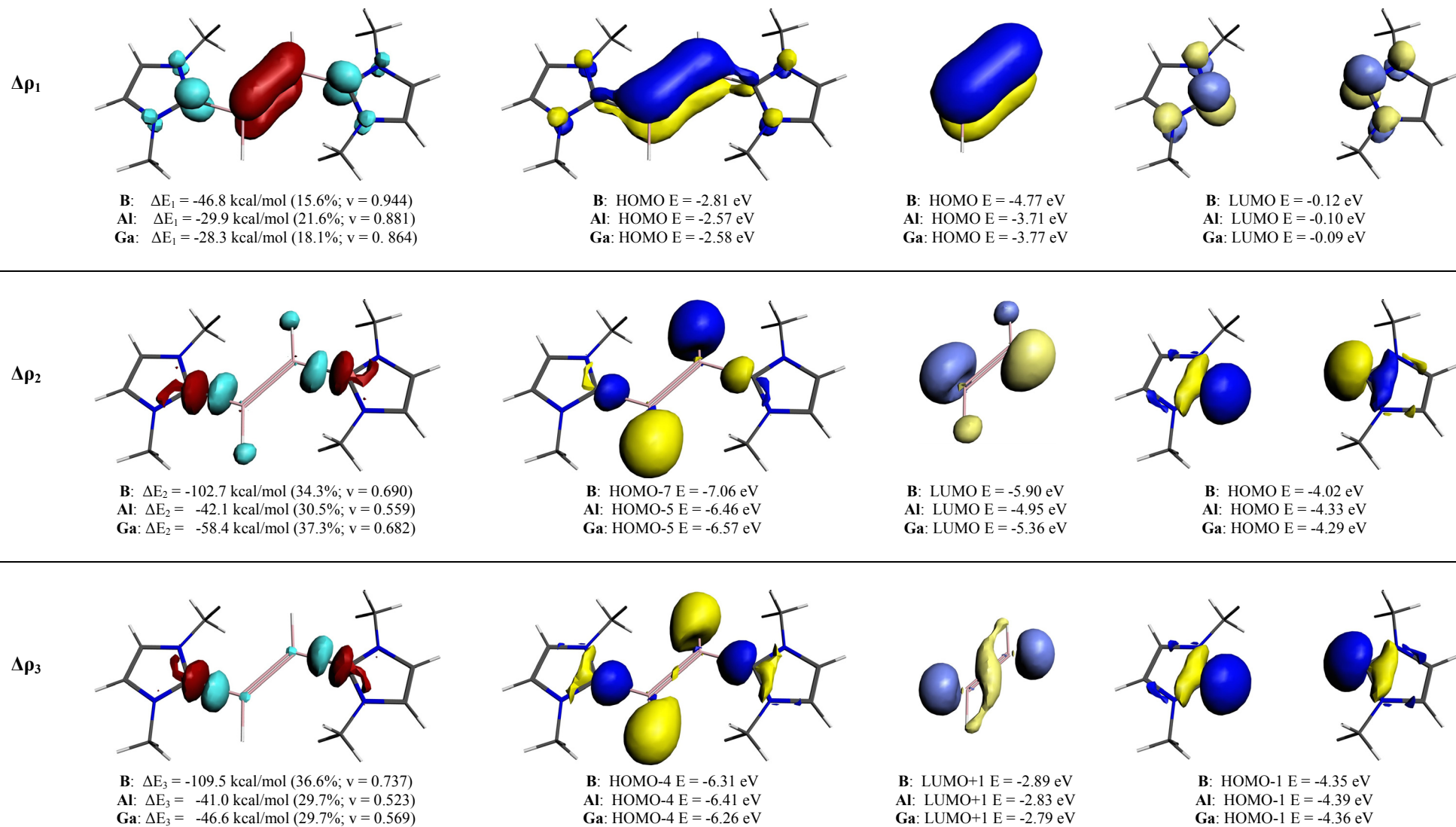
Abbildung 14: NOCV-Orbitale von $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2\text{H}_4)]$ aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind der $(\text{NHC})_2$ -Ligand und (Al_2H_4) im Grundzustand.

Die $(+)/(-)$ - σ -Donierung des Liganden-HOMO in das LUMO von E_2H_4 führt zu einer starken Stabilisierung. Für die E_2H_4 -Fragmente mit $\text{E} = \text{Al} - \text{In}$ sind die Energieniveaus der Orbitale sehr ähnlich und das resultierende Molekülorbital ist ein HOMO-6 (-6.36 bis -6.53 eV). Bei **4B_NHC** liegen die Liganden durch die geringe Größe des Bors nahe beieinander, was zu einer erhöhten Energie des HOMOs im NHC-Fragment führt. Gleichzeitig hat das LUMO des B_2H_4 -Fragments eine niedrigere Energie als seine schwereren Analoga. Das resultierende Molekülorbital ist das HOMO-8. Die $(+)/(+)$ -Donierung des HOMO-1 des Ligandenfragments in das LUMO+1 der

E_2H_4 -Einheit ist bezüglich der Orbitalenergien für alle E ähnlich. Das HOMO von $[(NHC)_2(E_2H_4)]$ weist auf eine E–E-Einfachbindung für diese Spezies hin. Es besteht im Wesentlichen aus dem HOMO des E_2H_4 -Fragments, das zwar zur π -Rückdonierung in das LUMO+3 des NHCs imstande ist, jedoch ist letzteres Orbital energetisch hoch liegend und der stabilisierende Effekt eher gering.

Bereits in den Geometrien konnten bei den $[(NHC)_2(E_2H_2)]$ -Komplexen wesentliche Unterschiede festgestellt werden. Auch die Donor-Akzeptorbindung, sowie die elektronischen Zustände zeigen andere Eigenschaften für **5E_NHC** mit $E = B - Ga$ als für **5In_NHC**. Daher wurde für das In_2H_2 -Fragment in der EDA eine andere elektronische Besetzung gewählt als für die leichteren Homologen. In letzteren Fragmenten der Elemente $E = B - Ga$ wurde das in Abbildung 15 dargestellte, zur Spiegelebene senkrecht stehende π -Orbital als HOMO gewählt, welches energetisch über dem LUMO liegt. Es ist ein in der Spiegelebene liegendes Orbital von π -Symmetrie mit starker Lokalisierung an E. Bei der Berechnung des In_2H_2 -Fragments wurde die Besetzung dieser beiden Orbitale vertauscht, sodass es dem elektronischen Grundzustand dieses Fragmentes entspricht. Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} steigt für die leichteren $[(NHC)_2(E_2H_2)]$ im Vergleich zu den zweifach hydrierten Komplexen **4E_NHC** deutlich an. Dies liegt bei **5B_NHC** vor allem an der sinkenden Pauli-Repulsion, während bei $E = Al, Ga$ die Beiträge ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} stärker ansteigen als ΔE_{Pauli} . Bei **5In_NHC** sinkt die intrinsische Wechselwirkungsenergie hingegen ab. Dort sind die attraktiven Beiträge im Vergleich zu $[(NHC)_2(In_2H_4)]$ nur wenig höher und die Pauli-Repulsion steigt stark an und schwächt so die Donor-Akzeptorbindung. Die Pauli-Repulsion scheint also hier der dominierende Faktor bei Bestimmung der intrinsischen Wechselwirkungsenergien zu sein.

Da die Spiegelebene der Komplexe von $E = B - Ga$ sowohl durch die planare E_2H_2 -Einheit als auch durch die NHC-Ringe geht, lassen sich die Orbitalbeiträge der EDA gut den σ - (a') und π -Anteilen (a'') zuordnen. Die σ -Donierungen dominieren den Orbitalterm ΔE_{orb} deutlich mit 72.5 – 80.1%. Dies spiegelt sich auch in den in Abbildung 15 gezeigten NOCV-Deformationsdichten (repräsentativ für **5Al_NHC** dargestellt) wider.



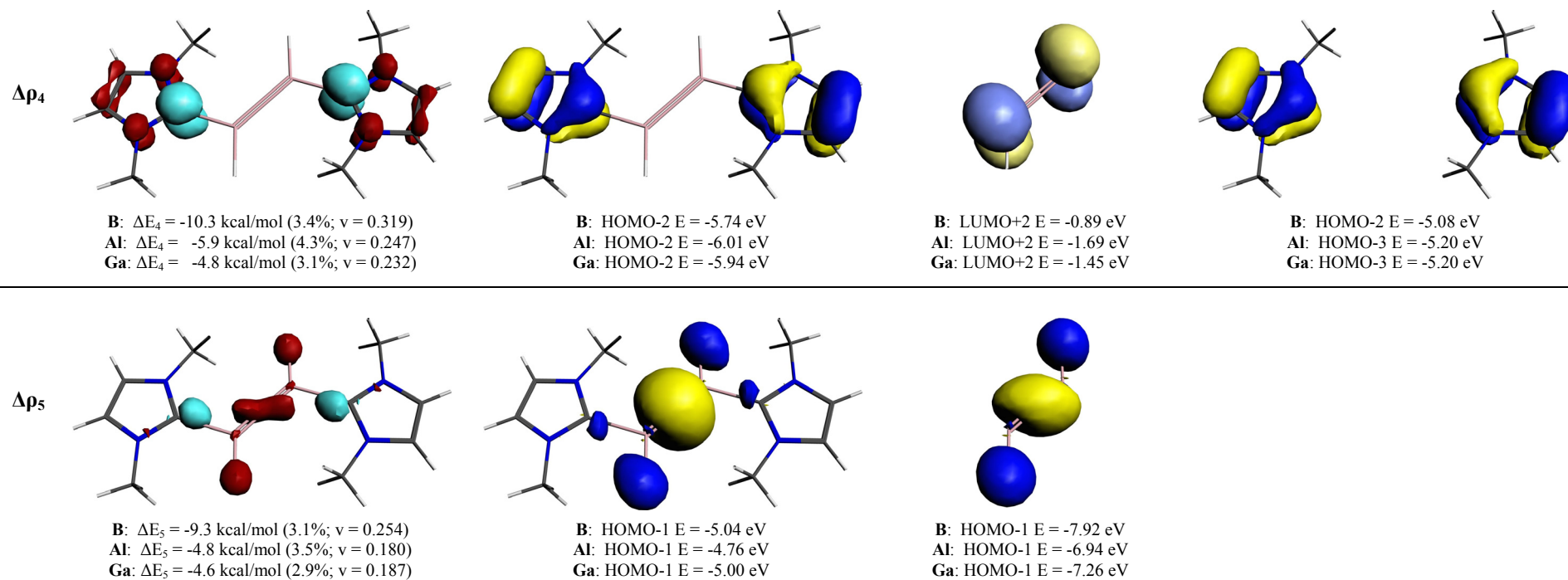


Abbildung 15: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind der (NHC)₂-Ligand und (E₂H₂) im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

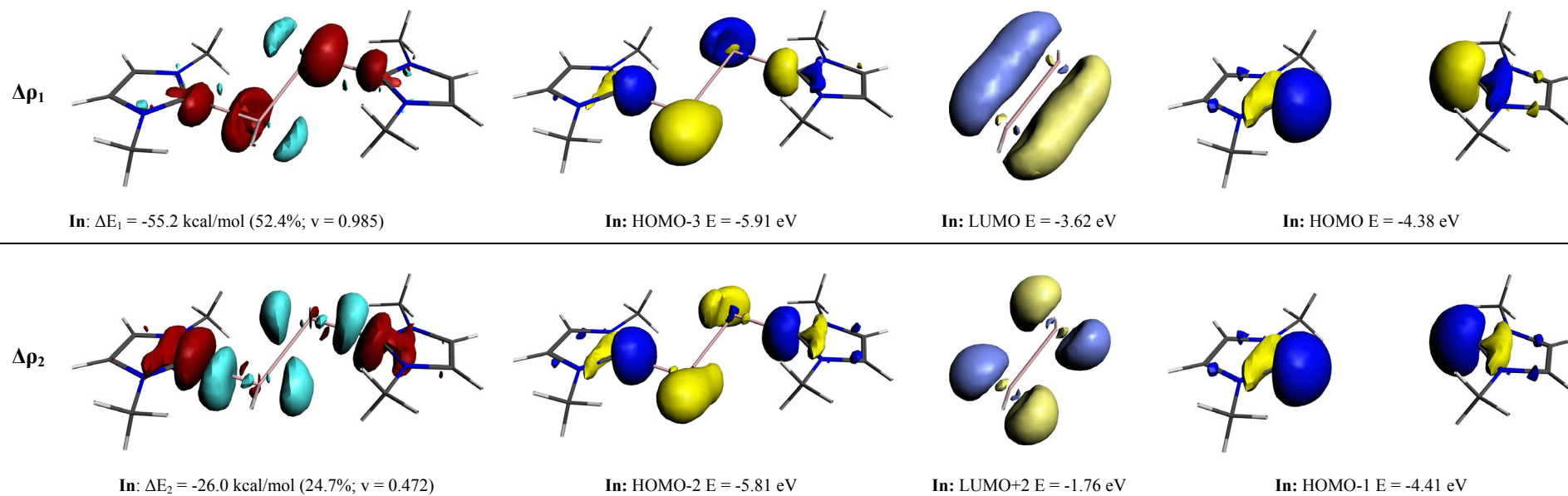
Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ zeigt deutlich die π -Rückdonierung des π -HOMOs der E_2H_2 -Einheit in das LUMO der NHC-Liganden. Das resultierende HOMO des Gesamtkomplexes entspricht einer E–E- π -Bindung. Bei dieser $(NHC)\leftarrow(E_2H_2)\rightarrow(NHC)$ -Rückdonierung wird bei Bildung der Donor-Akzeptorbindung ein großer Teil an Elektronendichte verschoben ($v = 0.864 - 0.944$), jedoch ist der energetische Anteil an ΔE_{orb} mit 15.6 – 21.1% nicht der Hauptanteil. Diesen machen die $\sigma(+)/(-)$ -Donierung ($\Delta\rho_2$) und $\sigma(+)/(+)$ -Donierung ($\Delta\rho_3$) aus. Zusammen tragen die σ -Donierungen der Liganden-HOMOs in die E_2H_2 -LUMOs mit etwa 70% zur Orbitalenergie bei, vergleichbar also mit entsprechendem Anteil bei den $[(NHC)_2(E_2H_4)]$ -Komplexen. Dabei ergeben sich für den Komplex das HOMO–4 und HOMO–5 (bei E = Al, Ga) bzw. das HOMO–4 und HOMO–7 (für E = B). Kleinere Beträge zu ΔE_{orb} liefern zum Einen die π -Donierung des HOMO–3 (HOMO–2 für E = B) der Liganden in das LUMO+2 der E_2H_2 -Einheit (ΔE_4 , 3.1 – 4.3%), die durch die π -Donorfähigkeit der benachbarten Carben-Stickstoffatome unterstützt wird. Zum Anderen geschieht die Rückdonierung des HOMO–1 von E_2H_2 in höher gelegene π -Akzeptororbitale des Liganden, die sich in der Ebene des NHC-Ringes befinden (ΔE_5 , 2.9 – 3.5%). Durch den geringen Elektronendichtefluss ($v = 0.180 - 0.254$) wird das E_2H_2 -Orbital dabei in seiner Form kaum geändert und das zugehörige HOMO–1 des Komplexes entspricht somit der E–E- σ -Bindung.

Die π -(Rück-)Donierungen in **5E_NHC** (E = B – Ga) erzeugen die planare Anordnung der NHC-Liganden zur E_2H_2 -Komponente. Bei den $[(NHC)_2(E_2H_4)]$ -Verbindungen fehlen entsprechende π -Donor- und -Akzeptororbitale der E_2H_4 -Einheit. Die NHC-Liganden richten sich dort senkrecht zur Spiegelebene aus, damit die einzig mögliche Donierung des E_2H_4 -HOMO in das energetisch tieferliegende Liganden-LUMO+2/+3 stattfinden kann.

Die in Abbildung 16 zu sehenden Grenzorbitale von $[(NHC)_2(In_2H_2)]$ zeigen bereits, dass hier ein anderer Bindungsmodus vorliegt als in den übrigen **5E_NHC**. Die E–E- σ -Bindung des HOMO–1 stimmt noch mit den leichteren Analoga überein, das HOMO ist allerdings nicht über die ganze E–E-Bindung delokalisiert, sondern an den Positionen der freien Elektronenpaare lokalisiert. Dies weist auf einen eher biradikalischen Charakter hin anstatt einer E–E-Doppelbindung.

Die elektronische Struktur von **5In_NHC** unterscheidet sich von denen seiner Vorgänger und korrespondierend dazu muss das Fragmentorbital in der EDA-(NOCV-)Rechnung anders besetzt werden. Während sich das Fragment E_2H_2 für E = B – Ga in einem angeregten Zustand befindet, bei dem das HOMO energetisch über dem LUMO angesiedelt ist, sind bei In_2H_2 diese beiden Orbitale vertauscht und gemäß des Pauli-Prinzips besetzt. Die Deformationsdichte $\Delta\rho_1$

(Abbildung 16) trägt energetisch über 50% zum Orbitalterm ΔE_{orb} bei. Sie kann der σ -(+)/(–)-Donierung des Liganden HOMOs in das zur In_2H_2 -Ebene senkrechte π -LUMO von In_2H_2 zugeordnet werden. Beide Orbitale liegen energetisch nahe beieinander und führen zu einer Stabilisierung des HOMO–3 des Komplexes. Bei $\Delta\rho_1$ sind zusätzlich zur Donierung aus den Liganden- σ -Orbitalen auch große Bereiche verarmender Elektronendichte an den In-Atomen zu sehen. Diese Verarmung bezieht sich auf einen Hybridisierungsanteil des In_2H_2 -HOMOs, einem in der In_2H_2 -Ebene liegenden π -Orbital mit starker Lokalisierung an In, der einen hohen Anteil an der σ -Bindungsbildung hat. Die Beteiligung der Elektronen aus dem Fragment-HOMO erklärt auch den hohen Eigenwert v von 0.985. Eine solche Hybridisierung kann auch in den NOCV-Orbitalen, aus denen die Deformationsdichten ermittelt werden, beobachtet werden (nicht gezeigt). Einen kleineren, obgleich signifikanten Anteil von 26.0% an der Orbitalenergie liefert $\Delta\rho_2$, also die σ -(+)/(–)-Donierung vom HOMO–1 der NHC-Liganden in das LUMO+2 des In_2H_2 -Fragments, welches das dem LUMO entsprechende antibindende π^* -Orbital darstellt. Beide Donierungen wären bei einer planaren Anordnung der Liganden wie in den übrigen **5E_NHC** nicht möglich, da es nicht zu einer entsprechenden Überlappung käme. Durch die oben erwähnte Mischung des Zentralfragment-HOMO in die σ -(+)/(–)-Donierung ist die verschobene Elektronendichte letzteren Orbitals in $\Delta\rho_3$ in das π -LUMO+2 des Liganden gering ($v = 0.310$) und trägt nur mit 9.2% zu ΔE_{orb} bei. Das resultierende Molekülorbital (HOMO) entspricht stark dem beschriebenen Fragmentorbital der In_2H_2 -Einheit. Ein weiterer Beitrag zur $(\text{NHC})\leftarrow(\text{In}_2\text{H}_2)\rightarrow(\text{NHC})$ -Rückdonierung findet in $\Delta\rho_4$ aus dem In_2H_2 -HOMO–1, das der In–In- σ -Bindung entspricht, in unbesetzte Liganden- π -Orbitale statt. Letztere liegen in der NHC-Ringebene und sind durch ihr hohes Energieniveau für die Donierung schwer zugänglich, woraus eine nur sehr schwache energetische Beteiligung von 3.4% resultiert. Die Beiträge aus den Wechselwirkungen mit den Liganden- π -Orbitalen tragen also im Gegensatz zu den Komplexen der leichteren Homologen kaum zur Stabilisierung der Donor-Azeptorbindung bei. Außerdem ist insgesamt die Überlappung der Fragmentorbitale an den pyramidal koordinierten In-Atomen weniger ideal als bei den anderen Komplexen der Gruppe 13. Dies könnten Gründe für die geringen attraktiven Energiebeiträge sein.



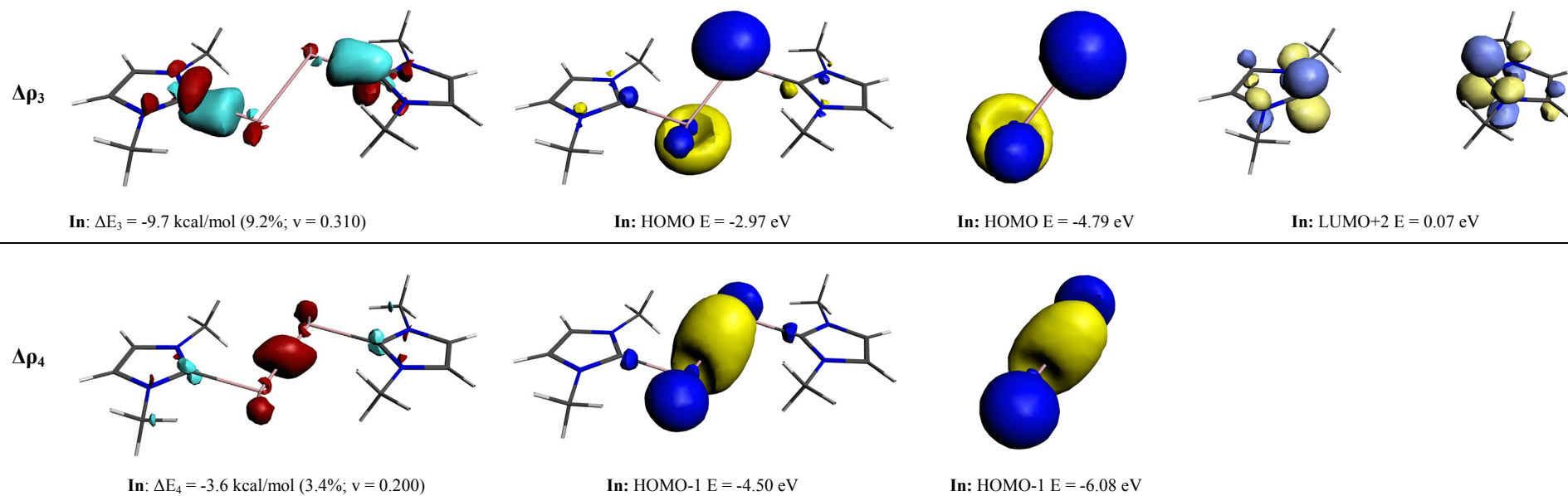


Abbildung 16: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5In_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind der (NHC)₂-Ligand und (In₂H₂) im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Auch für die Systeme $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ können deutliche Unterschiede in den Bindungsmodi beobachtet werden. Die lineare Verbindung **6B_NHC** zeichnet sich durch eine enorm starke Donor-Akzeptorbindung aus, deren intrinsische Energie -307.5 kcal/mol beträgt. Wie bereits bei den anderen Bor-Verbindungen werden auch hier die attraktiven Beiträge durch den Orbitalterm ΔE_{orb} dominiert.

Der Grundzustand von B_2 ist ein $^3\Sigma_g^-$ -Zustand^[153], bei dem die beiden in Abbildung 18 dargestellten π -HOMOs jeweils einfach besetzt sind. Um eine mit dem Komplex korrespondierende Besetzung zu erreichen, muss B_2 im $^1\Sigma_g^+$ -Referenzzustand betrachtet werden. In diesem Zustand sind beide Elektronen aus dem $1\sigma_g^+$ -Orbital zu einer doppelten Besetzung der π -Orbitale angeregt (Abbildung 17). Der energetisch größte Beitrag zur Orbitalenergie resultiert aus der σ -Donierung $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{B}_2) \leftarrow (\text{NHC})$ der HOMOs von NHC in das LUMO ($1\sigma_u^+$) und LUMO+1 ($2\sigma_g^+$) von B_2 ($\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$). Zusammen tragen diese 63.6% zu ΔE_{orb} bei. Beide LUMOs des B_2 liegen energetisch unter den HOMOs und ergeben im Komplex die ebenfalls sehr tief liegenden Orbitale HOMO-6 und HOMO-13. Die durch die Deformationsdichten $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$ dargestellte π -Rückdonierung $(\text{NHC}) \leftarrow (\text{B}_2) \rightarrow (\text{NHC})$ entspricht zwar einer größeren Elektronendichteverchiebung bei Bindungsbildung, jedoch tragen beide Donierungen der energetisch entarteten B_2 -HOMOs in das LUMO+2 und LUMO+3 der NHC-Liganden nur zu 28.8% zum Orbitalterm bei.

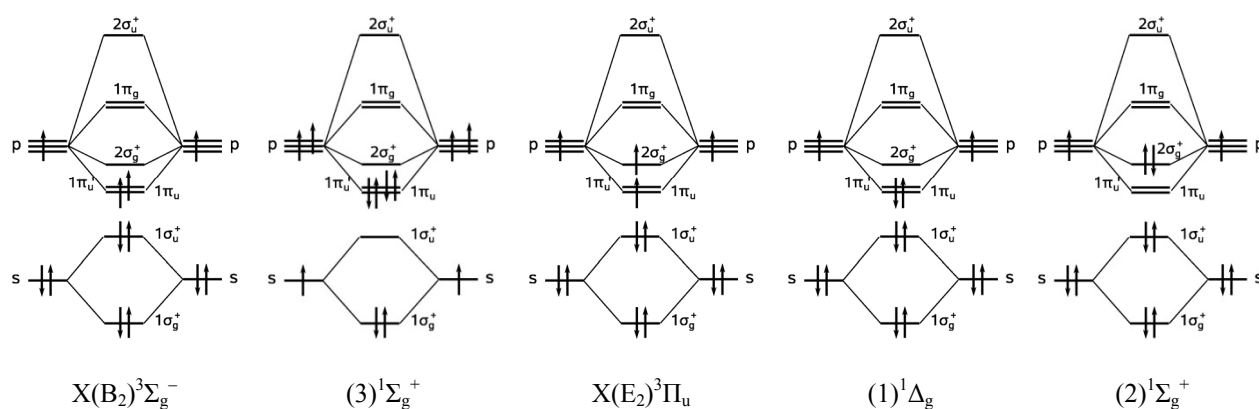
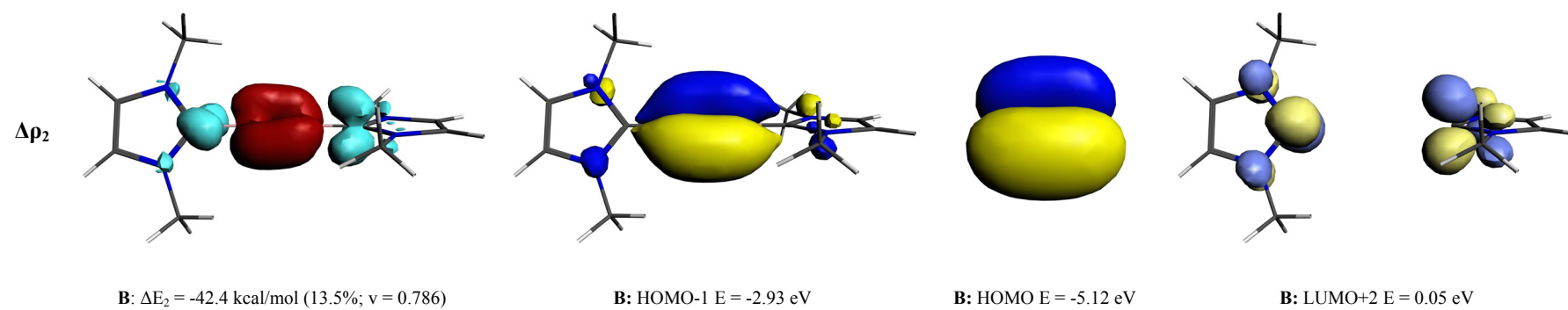
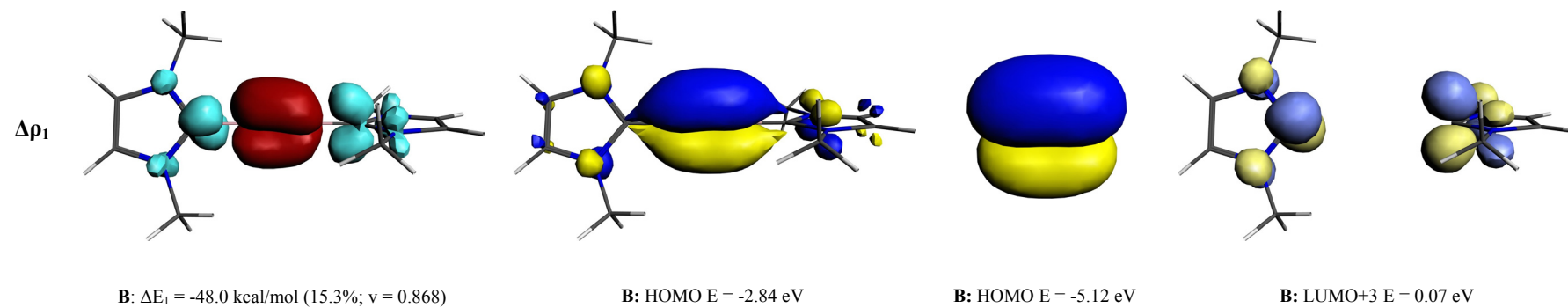


Abbildung 17: Schematische Ansicht der relevanten elektronischen Zustände von E_2 ($\text{E} = \text{B} - \text{In}$).

Bei Betrachtung der Deformationsdichten $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$ in Abbildung 18 fällt auf, dass der verarmende Teil der π -Elektronendichte in Richtung der beiden LUMO+2/+3 Ligandenorbitale verdreht ist. Lägen die NHC-Liganden in einer Ebene, so würde nur eine Rückdonierung in das zur Ligandenebene anti-symmetrische LUMO+3 stattfinden. Eine weitere Rückdonierung des verbleibenden B_2 -HOMOs müsste in ein Liganden- π -Orbital passieren, das in der Ringebene liegt.

Das in Abbildung 10 gezeigte entsprechende NHC-Orbital LUMO+5 liegt energetisch deutlich über dem orthogonalen π -Akzeptor-LUMO+1. Damit wäre auch ein analoges Orbital von $(\text{NHC})_2$ energetisch hoch und nicht gut zugänglich. Stünden beide NHC-Ringe senkrecht zueinander, wäre gut überlappende π -Rückdonierung zu einem NHC-Liganden einer Seite nur dann möglich, wenn die gleichzeitige Überlappung mit dem NHC-Liganden der anderen Seite maximal ungünstig wäre. Die vorhandene Molekülverdrehung von 71.3° ermöglicht die gleichzeitige Rückdonierung, die zum Einen beide NHC-Liganden bedienen kann und zum Anderen die Rückdonierung in die tieferliegenden zu den einzelnen Ringebenen senkrechten Orbitale ermöglicht. Die verdrehte Überlappung mag nicht ideal sein und deswegen Einbußen bezüglich der Stabilisierung zur Folge haben, jedoch stellt sie energetisch die beste Alternative dar. Die analoge Beryllium-Verbindung $[(\text{NHC})_2(\text{Be}_2)]^{[154]}$ ist ebenfalls linear und bei ihr liegen tatsächlich beide NHC-Liganden in einer Ebene. Be_2 hat zwei Elektronen weniger als B_2 und eines der π -Orbitale bleibt unbesetzt. Auf diese Weise kann sowohl die $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{Be}_2) \leftarrow (\text{NHC})$ -Donierung in die beiden σ -Orbitale, sowie die π -Rückbindung $(\text{NHC}) \leftarrow (\text{Be}_2) \rightarrow (\text{NHC})$ des einen Be_2 - π -Orbitals in das Analoga zu dem hier gezeigten LUMO+3 ungestört stattfinden. Da keine weiteren Elektronen untergebracht werden müssen, ist die Verdrehung der Liganden für $[(\text{NHC})_2(\text{Be}_2)]$ nicht notwendig. Dort dominiert der mittels EDA-NOCV berechnete Anteil für die π -Rückdonierung mit -57.6 kcal/mol (37.3%) deutlich die σ -(+)/(+)-Donierung (-45.6 kcal/mol ; 29.6%) und die σ -(+)/(–)-Donierung (-32.8 kcal/mol ; 21.3%), obwohl im Vergleich zu B_2 nur ein einziges π -Orbital für die Rückdonierung zur Verfügung steht.

Die in Abbildung 18 gezeigten Grenzorbitale von **6B_NHC** weisen auf eine B–B- σ -Bindung (HOMO–6) und zwei π -Bindungen (HOMO und HOMO–1) hin.



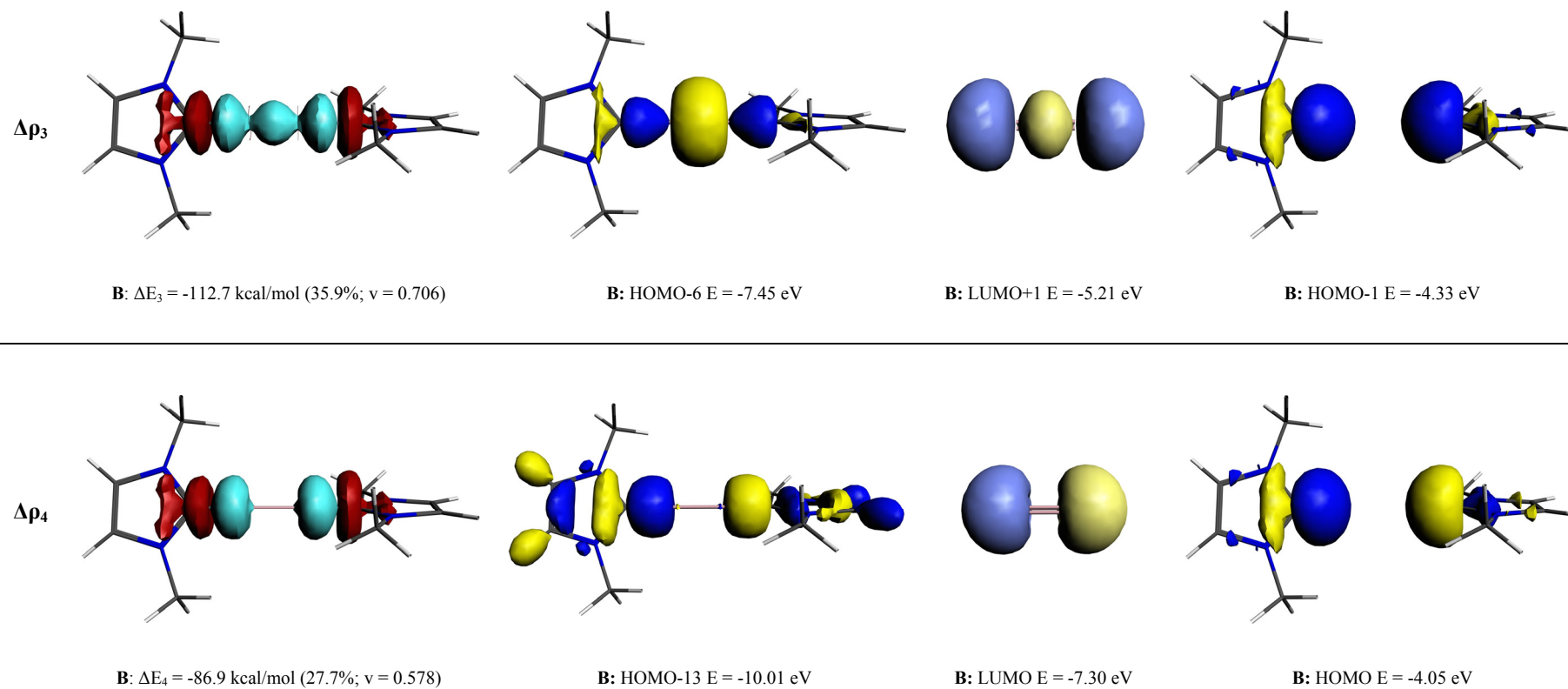


Abbildung 18: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6B_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind der $(\text{NHC})_2$ -Ligand und (B_2) im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die intrinsischen Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} sind für die übrigen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ ($\text{E} = \text{Al} - \text{In}$) deutlich geringer mit abfallendem Trend zu schwereren E. Die Donor-Akzeptorbindung ist für diese Moleküle nur schwach. Diese Beobachtung lässt sich nicht einheitlich begründen, da es für **6Al_NHC** beispielsweise zu einem starken Anstieg der Pauli-Repulsion im Vergleich zu $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2\text{H}_2)]$ kommt, während sich diese bei **6Ga_NHC** nur gering ändert, aber dafür der elektrostatische Anteil ΔE_{elstat} deutlich abfällt. Übereinstimmend ist nach wie vor bei den attraktiven Energiebeiträgen die Dominanz des elektrostatischen Terms, die zu schwereren E hin zunimmt. Der Orbitalterm besteht in allen Fällen zu ca. 80% aus dem zur Spiegelebene symmetrischen Anteil ΔE_{a} , der die σ -Anteile enthält.

Die E_2 -Einheit wurde im elektronisch angeregten Referenzzustand $(1)^1\Delta_g$ berechnet (Abbildung 17), bei dem das $2\sigma_g^+$ -Orbital unbesetzt und das $1\pi_u$ -Orbital besetzt sind. Der elektronische Grundzustand von Al_2 , Ga_2 und In_2 ist $^3\Pi_u$ ^[153]. Entsprechend dem ΔE_{a} -Term der EDA zeigt die Deformationsdichte $\Delta\rho_2$ in Abbildung 20 die π -Rückbindung $(\text{NHC}) \leftarrow (\text{E}_2) \rightarrow (\text{NHC})$, die lediglich 16.5 – 17.4% zur Orbitalenergie ΔE_{orb} beiträgt. Sie resultiert aus der π -Rückdonierung des zur Spiegelebene senkrecht stehenden HOMO des E_2 -Fragments in das LUMO (LUMO+1 für $\text{E} = \text{In}$) der NHCs und ergibt als HOMO des Komplexes eine π -Bindung. Zur Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ lässt sich zunächst die σ -(+)/(–)-Donierung $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{E}_2) \leftarrow (\text{NHC})$ des Liganden-HOMOs in das leere $1\pi_u'$ (LUMO), welches in der Spiegelebene des Moleküls liegt, zuordnen. Das resultierende Molekülorbital ist das HOMO–7.

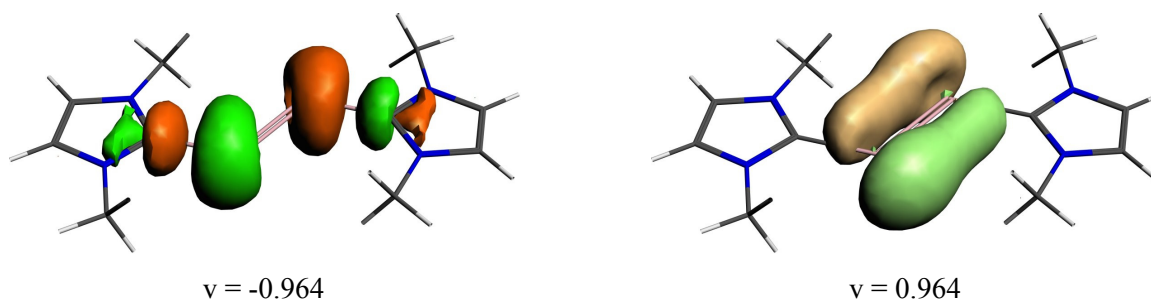


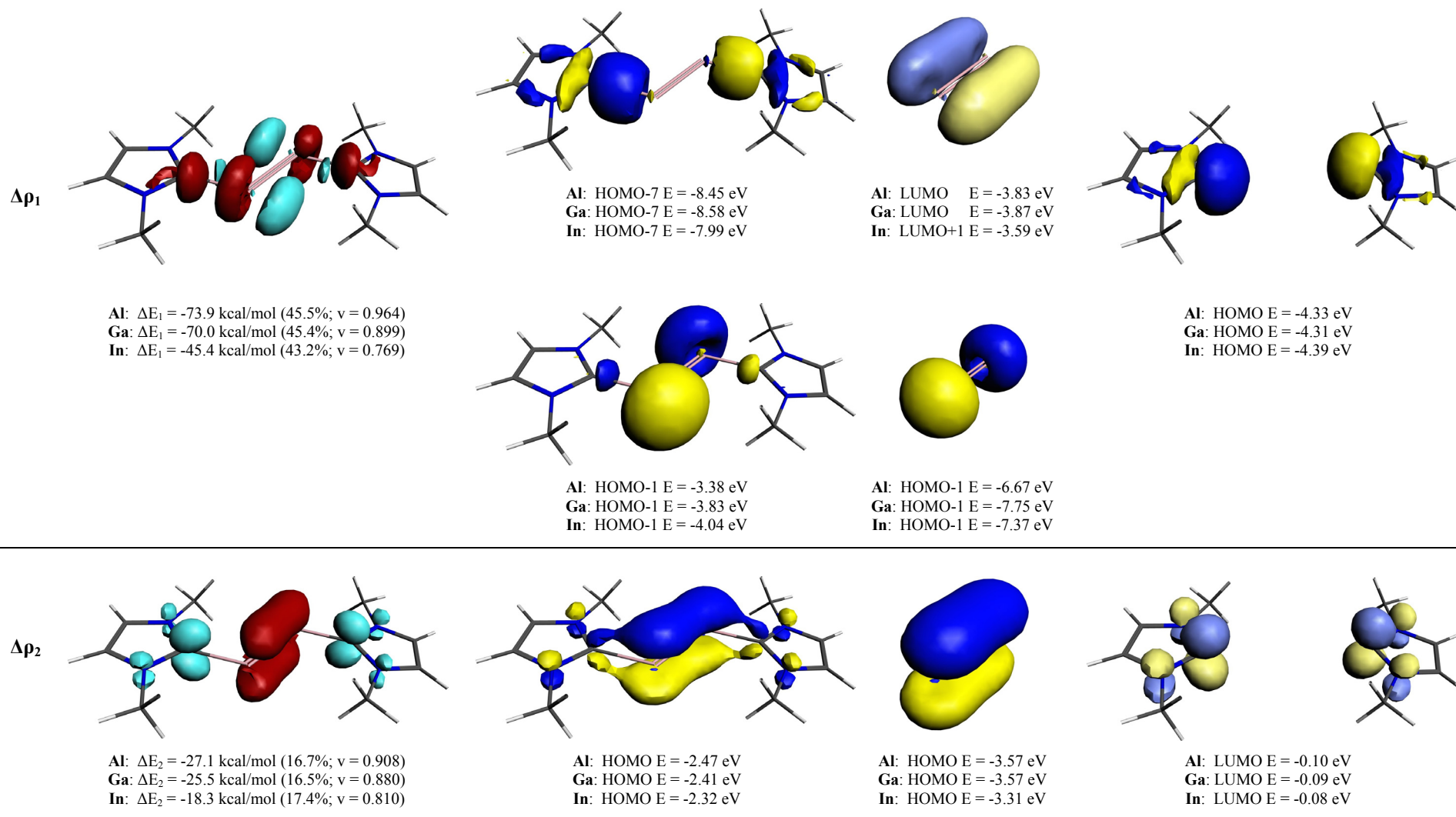
Abbildung 19: NOCV-Orbitale von $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2)]$ aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind der $(\text{NHC})_2$ -Ligand und (Al_2) im Referenzzustand.

Zusätzlich ist in $\Delta\rho_1$ ein großer Anteil verarmender Elektronendichte an den E-Atomen zu erkennen. Dies weist auf eine Beimischung des besetzten E_2 -HOMO–1 von σ -Symmetrie hin, wie er bereits in den Komplexen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ beobachtet werden konnte. Die in Abbildung 19 dargestellten NOCV-Orbitale von $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2)]$ zeigen dies deutlich. Das donierende NOCV-Orbital mit Eigenwert $v = -0.964$ zeigt neben Anteilen des Liganden-HOMOs mit

unterschiedlichen Vorzeichen an den freien Elektronenpaaren der Carben-Kohlenstoffe auch einen großen Beitrag des HOMO–1 vom Zentralfragment. Das akzeptierende NOCV-Orbital mit Eigenwert $v = 0.964$ hingegen entspricht mit großer Übereinstimmung dem LUMO der Al_2 -Einheit. Dass in der EDA-NOCV kein signifikanter Energiebeitrag gefunden werden kann, der einer Rückdonierung aus dem HOMO–1 des E_2 in unbesetzte Ligandenorbitale zur Bildung des Molekül-HOMO–1 entspricht, weist ebenfalls darauf hin, wie enorm stark die beschriebene Beteiligung an der σ -Donierung ist.

Mit 43.2 – 45.5% macht ΔE_1 den Hauptanteil der Orbitalenergie aus. Weitere σ -Bindungsanteile sind in der Deformationsdichte $\Delta \rho_3$ zu erkennen. Diese σ -(+)/(+)-Donierung verfügt über eine bei kleinerer Contourvalue zu erkennende Anreicherung von Elektronendichte zwischen den E-Atomen (im Bild nicht zu sehen). Letzteres spricht für eine $(NHC) \rightarrow (E_2) \leftarrow (NHC)$ -Donierung, die vom Liganden-HOMO–1 in das $2\sigma_g^+$ -LUMO+1 (LUMO bei $E = In$) von E_2 stattfindet. Die Zuordnung der Molekül- und Fragmentorbitale zur Deformationsdichte $\Delta \rho_3$ und den zugehörigen NOCV-Orbitalen (nicht gezeigt) ist nicht eindeutig möglich, da keine offensichtliche, optische Übereinstimmung mit den Orbitalen besteht. Ebenso ist eine σ -(+)/(+)-Donierung in das E_2 -LUMO+2, ein antibindendes π^* -Orbital, denkbar, sowie eine Mischung beider Donierungen. Das resultierende Molekülorbital ist das HOMO–2, welches die Form einer E–E- σ -Bindung hat. Der energetische Beitrag von ΔE_3 beläuft sich auf 23.9 – 27.0% und stellt damit einen weiteren signifikanten Anteil dar.

Der energetische Beitrag der π -Donierung aus besetzten Ligandenorbitalen in das LUMO+3 von E_2 , das dem zum LUMO+2 senkrecht stehenden antibindenden π^* -Orbital entspricht, ist mit 1.8 – 2.5% sehr klein und trägt nur wenig zum attraktiven Orbitalterm bei.



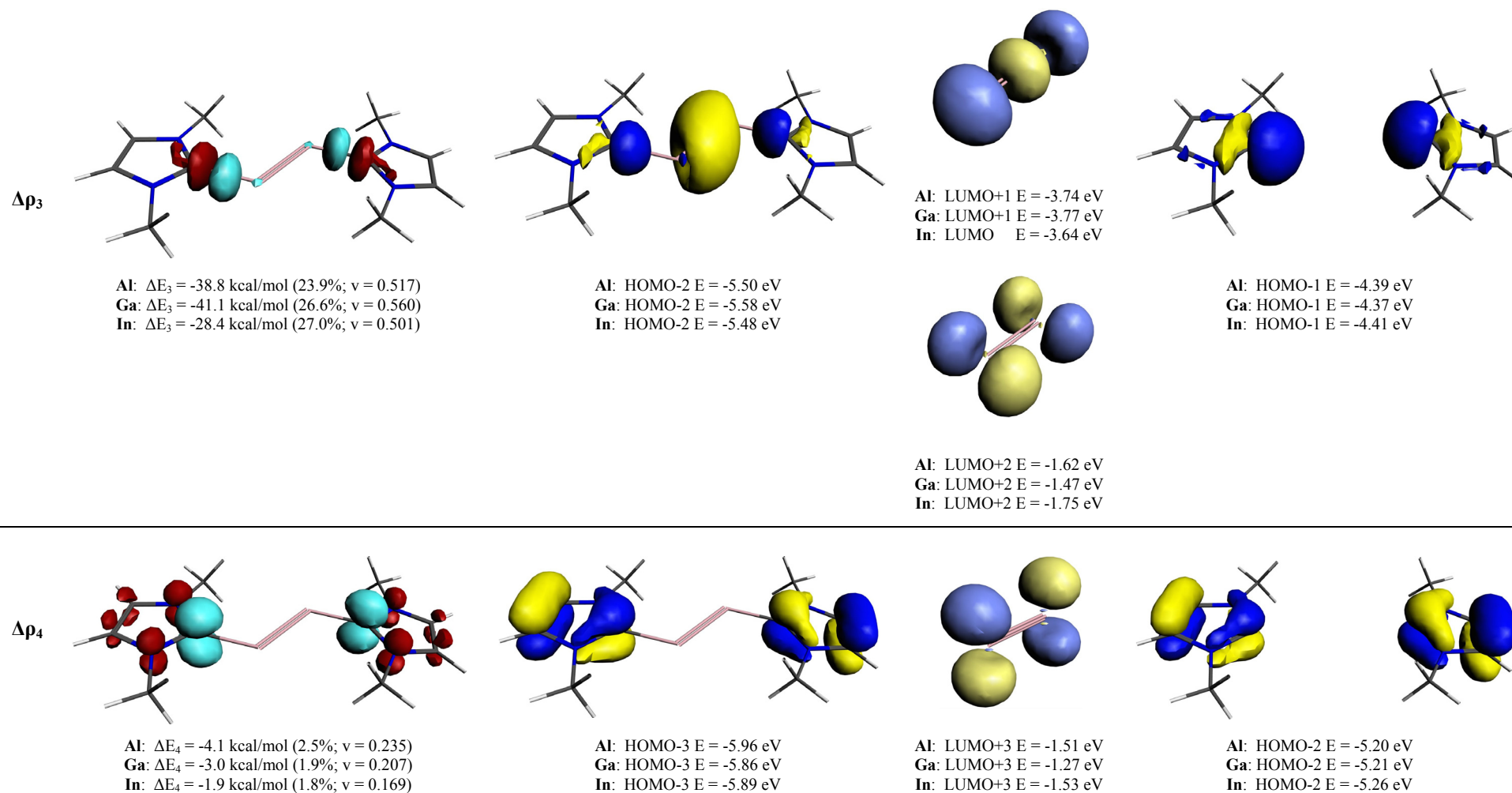


Abbildung 20: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind der $(\text{NHC})_2$ -Ligand und (E_2) im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

5.2.1.2.2 NBO-Analyse

Tabelle 4 und Tabelle 5 zeigen die mithilfe der NBO-Analyse ermittelten Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der wichtigsten Bindungen und Partialladungen.

Tabelle 4: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der E-E-, E-H-, E-C- und C-N-Bindungen von **NHC**, **1E_NHC** und **4E_NHC** bis **6E_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	E-E	E-H	E-C ^{NHC}	C ^{NHC} -N
NHC	-	-	-	1.27
1B_NHC	-	0.92/0.95	0.97	1.25
1Al_NHC	-	0.83/0.84	0.57	1.28
1Ga_NHC	-	0.88/0.89	0.63	1.28
1In_NHC	-	0.86/0.87	0.57	1.28
4B_NHC	0.72	0.94	1.01	1.21
4Al_NHC	0.83	0.83	0.61	1.26
4Ga_NHC	0.85	0.87	0.65	1.26
4In_NHC	0.86	0.85	0.59	1.27
5B_NHC	1.40	0.94	1.10	1.16
5Al_NHC	1.46	0.83	0.74	1.19
5Ga_NHC	1.46	0.86	0.78	1.20
5In_NHC	1.27	0.77	0.57	1.25
6B_NHC	2.07	-	1.18	1.14
6Al_NHC	1.95	-	0.67	1.19
6Ga_NHC	1.84	-	0.71	1.19
6In_NHC	1.60	-	0.58	1.21

Zunächst fällt auf, dass sowohl die Ladungen der Wasserstoffatome als auch die Bindungsindizes der Hydridbindungen E–H für die verschiedenen Hydrierungsgrade in den Komplexen bei gleichem Gruppe 13-Element fast konstant sind. Dies spricht dafür, dass der Hydrierungsgrad der Komplexe die einzelnen Hydridbindungen nicht beeinflusst. Die Bor-Verbindungen stechen dabei mit WBIs von über 0.9 und nahezu neutralem H-Atom, sowie negativen Ladungen an den Bor-Atomen hervor. Wasserstoff ist mit einer Elektronegativität von 2.2 nur ein wenig elektronegativer als Bor (2.0) sollte daher hydridische Bindungen ausbilden. Jedoch resultiert durch die umgekehrte Polarität der Bindung für die Wasserstoffe in den Bor-Komplexen eher ein protischer Charakter. Sie können nicht als Hydride angesehen werden. Es kommt bei der Komplexbildung mit NHC also zu einer Umpolung der hydridischen B–H-Bindung von BH₃ und damit zu Azidifizierung der Wasserstoffatome. Dieser Befund ist überraschend. Die in der EDA-NOCV beobachtete starke σ -Donierung für die Borkomplexe mit großer Menge verschobener Elektronendichte erklärt lediglich die negative Ladung am Bor-Atom. Die entsprechenden Akzeptororbitale sind hauptsächlich am Bor-Atom lokalisiert. Trotzdem wäre zu vermuten, dass auch die Wasserstoffatome an der an das BH₃-Fragment verschobenen Elektronendichte teilhaben.

Die ebenfalls für die Bor-Komplexe stärker ausgeprägte π -Rückdonierung aus Orbitalen mit größeren Koeffizienten am H-Atom könnte ein Grund für den Ladungsverlust an den Wasserstoffatomen sein. Um die Gründe für die Umkehrung der Polarität zu klären sind weitere Analysen nötig, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Bei den Komplexen der Gruppe 13-Elemente Aluminium, Gallium und Indium sind die Bindungsindizes der E–H-Bindung kleiner, die Ladungen von H befinden sich etwa bei -0.3 e und ordnen sich analog zu den Elektronegativitäten von E: $B > Ga > In > Al$. Zusammen mit den positiven Ladungen an E ergibt sich eine klare Polarisierung der Bindungen zu den Wasserstoffatomen hin. Dies bestätigt das Vorliegen von Hydriden. Bei **5In_NHC** weicht der In–H-Bindungsindex nach unten ab (0.77), was jedoch nicht mit dem anderen Bindungsmodus erklärt werden kann.

Die Ladung der E_mH_n -Einheiten ist für alle Verbindungen negativ, es liegt also für alle eine Ladungsdonierung von den Liganden vor. Diese ist jeweils für die Bor-Komplexe stärker als für die übrigen Komplexe, welche ebenfalls niedrigere Bindungsindizes der Donor-Akzeptorbindung $C^{NHC}-E$ aufweisen. Die Bindung wird bei Reduktion von $[(NHC)_2(E_2H_4)]$ (**4E_NHC**) zu den weniger hydrierten Verbindungen weniger polar. Die Ladungsdifferenz sinkt für **6Al_NHC** sogar bis auf -0.06 e. Das Verhalten der Bindungsindizes der Donor-Akzeptorbindung korreliert für jedes E gut mit den in Abbildung 11 gezeigten Bindungslängen. Es fällt auf, dass der $E-C^{NHC}$ -Bindungsindex für Komplexe mit Bor nahe bei 1 liegt und damit deutlich höher als in den übrigen Komplexen ist. Die Situation in den Bor-Komplexen entspricht damit eher einer klassischen kovalenten Bindung als den Donor-Akzeptor-Bindungen in den übrigen Komplexen. Dies korreliert mit dem Befund der EDA, in der für die Bor-Verbindungen bei den attraktiven Wechselwirkungen eine Dominanz des Orbitalterms ΔE_{orb} beobachtet wird.

Zwar wurde zuvor eine bessere Akptorfähigkeit des Carben-Kohlenstoffatoms gegenüber π -Elektronendonierung der Stickstoffatome vermutet, jedoch erhöht sich der $C^{NHC}-N$ -Bindungsindex im Vergleich zur freiem **NHC** nur geringfügig für schwerere **1E_NHC** mit $E = Al - In$. Allerdings ist bei der Ladung am C^{NHC} -Atom, welche im freien Komplex bei 0.04 e liegt, eher bei den niedrigen Hydrierungsgraden eine Verkleinerung zu beobachten, was auf Donierung von Elektronendichte von den benachbarten Stickstoffatomen hin zum Carben-Kohlenstoff hindeutet. Für **5Al_NHC** und die schweren **6E_NHC**-Komplexe werden sogar negative Ladungen erreicht.

Tabelle 5: NBO-Ladungen der (E_mH_n) -Einheit ($m = 1, 2$; $n = 4, 3, 2, 0$), des Gruppe 13-Atoms E, der Hydrid-Wasserstoffe und des Carben-Kohlenstoffes von **1E_NHC** und **4E_NHC** bis **6E_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau. Alle Ladungen in e.

	(E_mH_n)	E	H	C^{NHC}
NHC	-	-		0.04
1B_NHC	-0.52	-0.56	0.00/0.03	0.33
1Al_NHC	-0.30	0.73	-0.33/-0.35	0.09
1Ga_NHC	-0.34	0.41	-0.23/-0.26	0.15
1In_NHC	-0.32	0.52	-0.27/-0.29	0.15
4B_NHC	-0.87	-0.42	-0.01	0.31
4Al_NHC	-0.49	0.45	-0.34	0.08
4Ga_NHC	-0.59	0.22	-0.26	0.14
4In_NHC	-0.60	0.28	-0.29	0.16
5B_NHC	-0.60	-0.25	-0.05	0.16
5Al_NHC	-0.21	0.25	-0.35	-0.05
5Ga_NHC	-0.34	0.10	-0.27	0.03
5In_NHC	-0.45	0.14	-0.36	0.10
6B_NHC	-0.36	-0.18	-	0.06
6Al_NHC	-0.06	-0.03	-	-0.09
6Ga_NHC	-0.16	-0.08	-	-0.02
6In_NHC	-0.15	-0.08	-	-0.01

Die formalen Oxidationsstufen der E-Atome betragen +3 für $[(NHC)(EH_3)]$, +2 für $[(NHC)_2(E_2H_4)]$, +1 für $[(NHC)_2(E_2H_2)]$ und 0 für $[(NHC)_2(E_2)]$. Entsprechend ist der Trend in den Partialladungen für E = Al – In zu erkennen, nachdem in **1E_NHC** die höchsten Werte mit 0.73 e für Aluminium, 0.45 e für Gallium und 0.52 e für Indium erreicht werden. In den Bor-Komplexen konzentriert sich negative Ladung am Bor-Atom und zeigt einen umgekehrten Trend, nämlich die Erniedrigung der Ladung bei höherer Wasserstoffsubstitution, wie es für die zuvor beschriebene protische Bindung zu erwarten ist.

Die Bindungsordnung der E–E-Bindungen sollte mit der in den Grenzoritalen der Komplexe beobachteten Situation korrelieren. Tatsächlich liegt der Wert für die E–E-Bindung der $[(NHC)_2(E_2H_4)]$ -Verbindungen unter 1 und spiegelt damit die im HOMO gefundene σ -Einfachbindung (Abbildung 13) wider. Der WBI ist dabei für die Komplexe mit E = Al – In fast konstant um 0.85, wobei er bei E = B mit 0.72 etwas tiefer liegt. Dies könnte aus der Abstoßung der beiden Bor-Atome, die in diesem Komplex eine hohe negative Ladung von -0.42 e aufweisen, resultieren. Außerdem sind in den Borkomplexen wie bereits beschrieben sowohl die Bindungsindizes der B–H- als auch der B– C^{NHC} -Bindung deutlich höher als bei den schwereren Homologen. Die Bildung dieser Bindungen könnte auf Kosten der B–B-Bindung geschehen.

Im $[(NHC)_2(E_2H_2)]$ -Komplex steigt der Bindungsindex der E–E-Bindung auf Werte zwischen 1 und 1.5. Zur σ -Bindung (HOMO–1) kommt die π -Bindung hinzu (HOMO, Abbildung 15), die im

Fall von **5In_NHC** stärker an den trigonal pyramidal koordinierten Indiumatomen lokalisiert ist (HOMO, Abbildung 16) und damit weniger zum WBI beiträgt. Für die Komplexe [(NHC)₂(E₂)] steigen die Bindungsindizes auf über 1.5. Für die in den Grenzorbitale von [(NHC)₂(B₂)] (Abbildung 18) gesehene Dreifachbindung ist der Wert für **6B_NHC** mit 2.07 etwas klein, hebt sich aber dennoch deutlich von den anderen Komplexen **6E_NHC** ab, bei denen in Abbildung 20 eine σ -Bindung (HOMO–2), eine π -Bindung (HOMO) und einem an den E-Atomen lokalisierten Orbital (HOMO–1) zu sehen ist, ab.

Tabelle 6: NBO Ergebnisse der E-E- und E-C-Bindung **1E_NHC** und **4E_NHC** bis **6E_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	Orbital	Besetzung bindend	Besetzung antibindend	% (E)	% s(E)	% p(E)	% (C)	% s(C)	% p(C)
1B_NHC	B-C	1.97	0.01	33.4	22.9	77.0	66.6	47.0	53.0
1Al_NHC	Al-C	1.95	0.03	17.6	17.7	81.4	82.4	43.5	56.5
1Ga_NHC	Ga-C	1.95	0.03	20.0	16.6	83.1	80.0	42.7	57.3
1In_NHC	In-C	1.94	0.04	18.2	14.7	85.1	81.8	41.3	58.7
4B_NHC	B-B	1.67	0.01	50.0	24.3	75.7			
	B-C	1.96	0.02	33.4	23.4	76.5	66.6	48.5	51.5
4Al_NHC	Al-Al	1.80	0.01	50.0	27.4	72.3			
	Al-C	1.95	0.03	17.9	18.1	81.1	82.1	45.5	54.5
4Ga_NHC	Ga-Ga	1.81	0.02	50.0	28.7	71.2			
	Ga-C	1.94	0.04	20.2	16.8	83.0	79.8	44.4	55.6
4In_NHC	In-In	1.84	0.04	50.0	28.7	71.2			
	In-C	1.94	0.05	18.6	14.8	85.0	81.4	42.3	57.7
5B_NHC	B-B	1.95	0.01	50.0	43.0	57.0			
	B-B	1.36	0.05	50.0	0.0	100.0			
	B-C	1.97	0.02	32.2	28.0	72.0	67.8	48.9	51.0
5Al_NHC	Al-Al	1.94	0.01	50.0	40.2	59.7			
	Al-Al	1.44	0.03	50.0	0.0	99.8			
	Al-C	1.95	0.04	18.6	25.9	73.4	81.4	46.0	53.9
5Ga_NHC	Ga-Ga	1.91	0.03	50.0	39.4	60.5			
	Ga-Ga	1.48	0.03	50.0	1.7	98.2			
	Ga-C	1.95	0.06	21.4	25.3	74.4	78.6	44.3	55.7
5In_NHC	In-In	1.74	0.12	50.0	35.5	64.4			
	In-In	1.64	0.14	50.0	17.2	82.7			
	In-C	1.94	0.08	16.9	17.5	82.3	83.1	41.1	58.9
6B_NHC	B-B	1.98	0.01	50.0	58.3	41.7			
	B-B	1.55	0.03	50.0	0.0	100.0			
	B-B	1.46	0.04	50.0	0.0	100.0			
	B-C	1.97	0.02	31.8	41.6	58.3	68.2	47.6	52.4
6Al_NHC	Al-Al	1.81	0.11	50.0	48.3	51.4			
	Al-Al	1.80	0.12	50.0	23.3	76.6			
	Al-Al	1.41	0.02	50.0	0.0	99.8			
	Al-C	1.95	0.08	16.5	28.6	70.6	83.5	44.9	55.1
6Ga_NHC	Ga-Ga	1.76	0.15	50.0	46.5	53.4			
	Ga-Ga	1.75	0.15	50.0	25.3	74.6			
	Ga-Ga	1.43	0.02	50.0	0.0	99.9			
	Ga-C	1.95	0.11	19.0	28.4	71.3	81.0	42.7	57.3
6In_NHC	In-In	1.63	0.24	50.0	44.2	55.7			
	In-In	1.62	0.24	50.0	30.5	69.4			
	In-In	1.54	0.01	50.0	0.0	99.9			
	In-C	1.94	0.16	15.9	25.7	73.9	84.1	39.5	60.4

Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Struktur der NHC-Komplexe wurde auf Grundlage der bisher erhaltenen Hinweise auf die elektronische Struktur der E–E- und E–C^{NHC}-Bindungen die Lewis-Struktur mittels NBO-Analyse untersucht. Dazu wurde zunächst mit den Standardparametern der NBO gerechnet und später in Fällen, in denen die resultierende Lewis-Struktur von den vorhergehenden Hinweisen abwich, testweise mit vorgegebener Lewis-Struktur gerechnet. Die Ergebnisse, die die geringere Restdichte aufweisen, sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Für die E–C^{NHC}-Bindung zeigt sich einheitlich eine Polarisierung in Richtung des Carben-Kohlenstoffatoms. Diese ist für die Bor-Komplexe deutlich schwächer ausgeprägt (66.6 – 68.2%) als für die Komplexe von E = Al – In (>80%). Dies spricht ebenfalls für eine eher kovalente Bindung in den Borkomplexen, während bei den schwereren Homologen eher eine am Liganden polarisierte Donor-Akzeptorbindung vorliegt.

Die Hybridisierung am Kohlenstoffatom ist in den Komplexen mit Bor fast perfekt sp³, während für die übrigen Verbindungen der p-Anteil steigt, eine eindeutige sp²-Hybridisierung jedoch nicht erreicht wird. Am Bor liegt bei [(NHC)₂(B₂)] mit seiner linearen C–B–B–C-Einheit ein p-Anteil von 58.3% vor, also eine Hybridisierung zwischen sp und sp². Bei allen anderen Komplexen liegt am Heteroatom sp³-Hybridisierung vor.

Die in der NBO gefundene Einfachbindung in den Verbindungen [(NHC)₂(E₂H₄)] (**4E_NHC**) ändert sich für verschiedene E kaum. Sie zeigt eine sp³-Hybridisierung am Gruppe 13-Atom und kann als σ-Bindung interpretiert werden.

Für die Komplexe [(NHC)₂(E₂H₂)] (**5E_NHC**) ergibt sich laut NBO-Analyse eine Zweifachbindung. Die erste Bindung zeigt an E jeweils eine Hybridisierung zwischen sp und sp², deren p-Anteil zu schwereren E hin ansteigt. Die zweite Bindung hat an E = B – Ga einen p-Anteil von fast 100% und entspricht somit einer π-Bindung. Bei **5In_NHC**, bei dem zuvor im HOMO (Abbildung 16) eine stärkere Lokalisierung an den In-Atomen beobachtet werden konnte, steigt der s-Anteil dieser Bindung auf 17.2%. Eine NBO-Analyse von **5In_NHC** mit einer vorgegebenen Lewis-Struktur mit einer Einfachbindung und freien Elektronenpaaren an In ergab eine höhere Restdichte und wird hier nicht diskutiert.

Die Lewis-Struktur in [(NHC)₂(B₂)] ist eindeutig erkennbar. Neben einer σ-Bindung mit sp-Hybridisierung an B liegen zwei π-Bindungen vor. Zu den schwereren E steigt der p-Anteil der σ-Bindung und der s-Anteil einer der beiden π-Bindungen, während die zweite π-Bindung nahezu 100%igen p-Charakter behält. Dies spiegelt die Bindungssituation der **6E_NHC** wieder, die über

eine π -Bindung (HOMO) verfügen und deren HOMO–1 stark an E lokalisiert sind (Abbildung 20). NBO-Analysen der Bindungssituation mit einer E–E-Zweifachbindung und freien Elektronenpaaren an E ergaben in allen Fällen eine höhere Restdichte.

Eine solche Bindungssituation wurde für Moleküle R–E–E–R mit kovalent gebundenen Resten R bereits von Klinkhammer^[155], sowie Landis und Weinhold^[156,157] gefunden. Sie untersuchten, warum entgegen der Erwartung Geometrien der schwereren Homologen wie der Germaniumverbindung Ar–Ge–Ge–Ar (Ar = terphenyl) von einer linearen C–Ge–Ge–C-Anordnung abweichen und eine abgewinkelte (*trans*-bent) Geometrie besitzen. Sie beschrieben die Bindungssituation als eine Dreifachbindung aus einer σ -Bindung, einer normalen π -Bindung, die aus zur Molekülebene senkrecht stehenden p-Orbitalen konstruiert wird, und einer verschobenen („*slipped*“) π -Bindung in der Molekülebene, bei der die Maxima der Elektronendichte zu den Atomen E hin verschoben sind.

5.2.1.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung

Zur weiteren Untersuchung der E–E-Bindung wurden EDA-NOCV-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Moleküle entlang der E–E-Bindung in zwei äquivalente Molekülfragmente gespalten wurden. Die Besetzungen der Fragmente wurden wie folgt gewählt: Dublett für [(NHC)(EH₂)], Triplett für [(NHC)(EH)] und Quartett für [(NHC)(E)]. Um auf mögliche andere Besetzungen zu prüfen, wurden Singulett-Rechnungen für [(NHC)(EH)] und verschiedene Kombinationen von Dublett-Zuständen für [(NHC)(E)] durchgeführt, die allerdings höhere Energiewerte als die hier präsentierten ergaben und deshalb verworfen wurden. In Tabelle 7 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Da es sich bei den beteiligten Fragmenten um Verbindungen mit ungepaarten Elektronen handelt, werden in der EDA-NOCV entsprechend α - und β -Elektronendichten erhalten, deren äquivalente Energiebeiträge ΔE aufsummiert wurden. Eine entsprechende Analyse konnte von **6B**_NHC aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden.

Wie bereits bei der Donor-Akzeptorbindung beobachtet, ist auch hier die intrinsische Wechselwirkungsenergie für die Bor-Komplexe höher als für die übrigen [(NHC)₂(E₂H_n)]. Die B–B-Bindung ist damit stärker als bei den schwereren Homologen. Dieser Fund korreliert allerdings nicht mit den mittels NBO erhaltenen Bindungsindizes für die E–E-Bindung.

Tabelle 7: EDA-NOCV-Ergebnisse der E-E-Bindung von **4E_NHC** bis **6E_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(EH₂)] im Dublett-Zustand, die [(NHC)(EH)] im Triplett-Zustand und die [(NHC)(E)] im Quartett-Zustand. Alle Werte in kcal/mol.

	4E_NHC	5E_NHC	6E_NHC
E = B	D	T	-
ΔE_{int}	-58.2	-120.2	-
ΔE_{Pauli}	125.6	169.9	-
ΔE_{elstat}	-80.6 (43.2%)	-147.0 (52.1%)	-
ΔE_{orb}	-106.1 (56.8%)	-138.9 (47.9%)	-
E = Al	D	T	Q
ΔE_{int}	-51.5	-74.1	-118.2
ΔE_{Pauli}	71.2	91.7	90.5
ΔE_{elstat}	-68.6 (55.9%)	-97.7 (58.9%)	-115.8 (55.5%)
ΔE_{orb}	-54.1 (44.1%)	-68.1 (41.1%)	-92.9 (44.5%)
E = Ga	D	T	Q
ΔE_{int}	-54.8	-82.5	-145.8
ΔE_{Pauli}	113.1	146.1	158.4
ΔE_{elstat}	-103.0 (61.3%)	-141.6 (61.9%)	-167.9 (55.2%)
ΔE_{orb}	-64.9 (38.7%)	-87.1 (38.1%)	-136.3 (44.8%)
E = In	D	T	Q
ΔE_{int}	-51.3	-86.3	-140.8
ΔE_{Pauli}	109.1	127.6	140.3
ΔE_{elstat}	-108.7 (67.7%)	-127.9 (59.8%)	-156.4 (55.6%)
ΔE_{orb}	-51.8 (32.3%)	-86.0 (40.2%)	-124.8 (44.4%)

Prinzipiell steigt die Stärke der E–E-Bindung mit sinkendem Hydrierungsgrad und damit steigender Bindungsordnung. Die sterischen Beiträge ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} steigen dabei in etwa gleichem Maße und heben sich gegenseitig auf. Die größere Bindungsstärke kann somit auf den Anstieg der Orbitalenergie zurückgeführt werden, die jedoch für alle Verbindungen außer **4B_NHC** den kleineren Anteil der attraktiven Wechselwirkungen darstellt. Bei den Komplexen mit $n = 4$ und 2 nimmt das Gewicht der elektrostatischen Wechselwirkung mit schwererem E zu. Auffällig ist, dass sich die Bindungsstärke in **5In_NHC** gut in die Trends einfügt, obwohl eine gänzlich andere Geometrie und elektronische Struktur vorliegt.

Die in Abbildung 21 dargestellte Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ von **4Al_NHC** (repräsentativ für alle [(NHC)₂(E₂H₄)]) zeigt eine Anhäufung von Elektronendichte zwischen den E und bestätigt das Bild der σ -Einfachbindung. Die zugehörigen Fragment-SOMOs sind mit ihrem ungepaarten Elektron in Richtung des E-Atoms des jeweils anderen Fragments ausgerichtet.

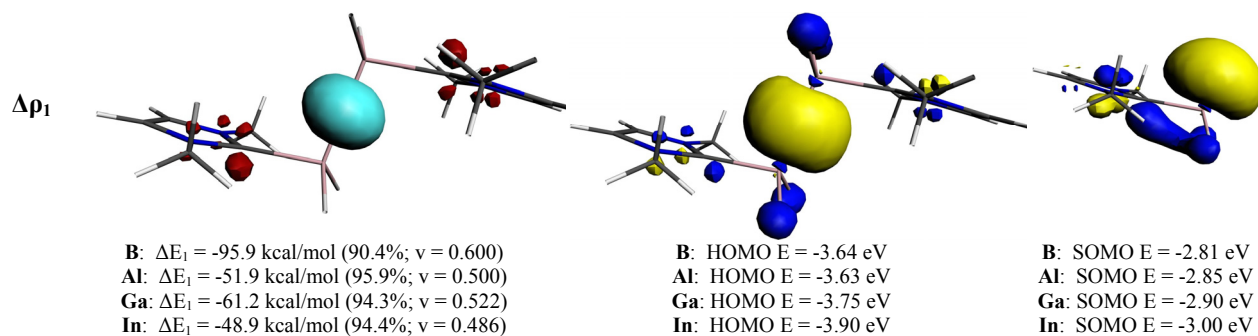


Abbildung 21: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **4Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(EH₂)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Der Energiebeitrag ΔE_1 trägt über 90% zur Orbitalenergie bei. Für E = Al – In beträgt die bei der Bindungsbildung verschobene Elektronendichte etwa 0.5. Dass bei einer analogen Analyse der H–H-Bindung im H₂-Molekül mittels EDA-NOCV ein Eigenwert v von lediglich 0.385 erreicht wird, weist darauf hin, dass bereits für Eigenwerte um 0.5 eine Beteiligung über die ungepaarten Elektronen hinaus von Elektronen aus der Molekülperipherie stattfindet. Dies ist im Fall der Carbenkomplexe beispielsweise durch die Elektronen der zur Ringebene senkrechten π -Orbitale des NHC möglich. Bei E = B liegt der Eigenwert v mit 0.6 höher, der beschriebene Effekt ist also für die Bor-Verbindung stärker.

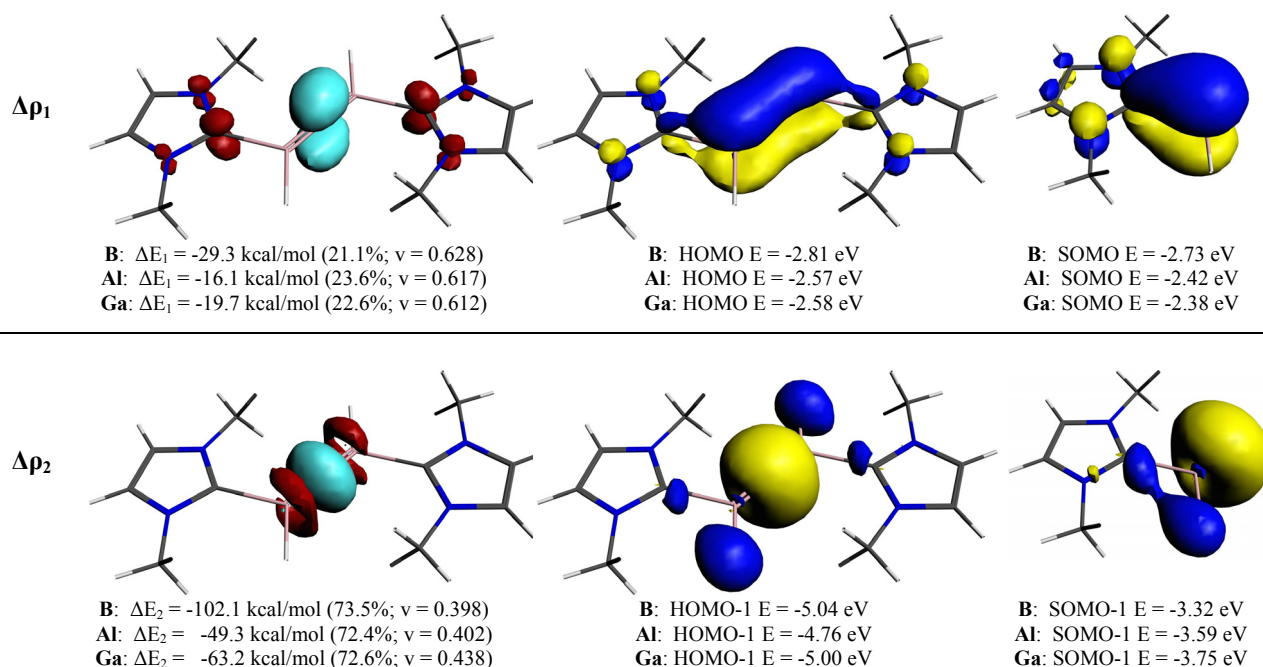


Abbildung 22: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **5Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(EH)] im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Exemplarisch für die C_s -symmetrischen Komplexe $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ mit $\text{E} = \text{B} - \text{Ga}$ sind in Abbildung 22 Deformationsdichten und zugehörige Molekül-, sowie Fragmentgrenzorbitale für **5Al_NHC** gezeigt.

Die Aufteilung der Orbitalenergie ΔE_{orb} ergibt ein konstantes Bild für die C_s -symmetrischen Komplexe, die Energie ΔE_2 der σ -Bindungsbildung dominiert mit über 70% und die π -Bindung trägt mit 20 – 25% bei. Dabei wird die σ -Bindung wie bereits im zweifach hydrierten Komplex $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_4)]$ aus den σ -SOMO-1 der Fragmente gebildet, deren ungepaartes Elektron in Richtung der Bindung zeigt. Durch diese Ausrichtung ist es quantitativ weniger nötig, eine große Menge an Elektronendichte zu verschieben als bei der π -Bindungsbildung aus den an E lokalisierten π -SOMOs. Dies spiegelt sich auch in den Eigenwerten v wider, die mit 0.398 bis 0.438 in $\Delta \rho_2$ tiefer liegen als in $\Delta \rho_1$ mit jeweils über 0.6. Bei der Summe der Eigenwerte v wird aber ein Wert um 1 erhalten, der den jeweils zwei ungepaarten Elektronen an jedem Fragment entspricht. Dies weist auf einen anteiligen Einfluss des SOMO-1 zur Bildung der π -Bindung hin.

Interessanterweise ist beim C_i -symmetrischen Komplex **5In_NHC** (Abbildung 23) der Trend umgekehrt.

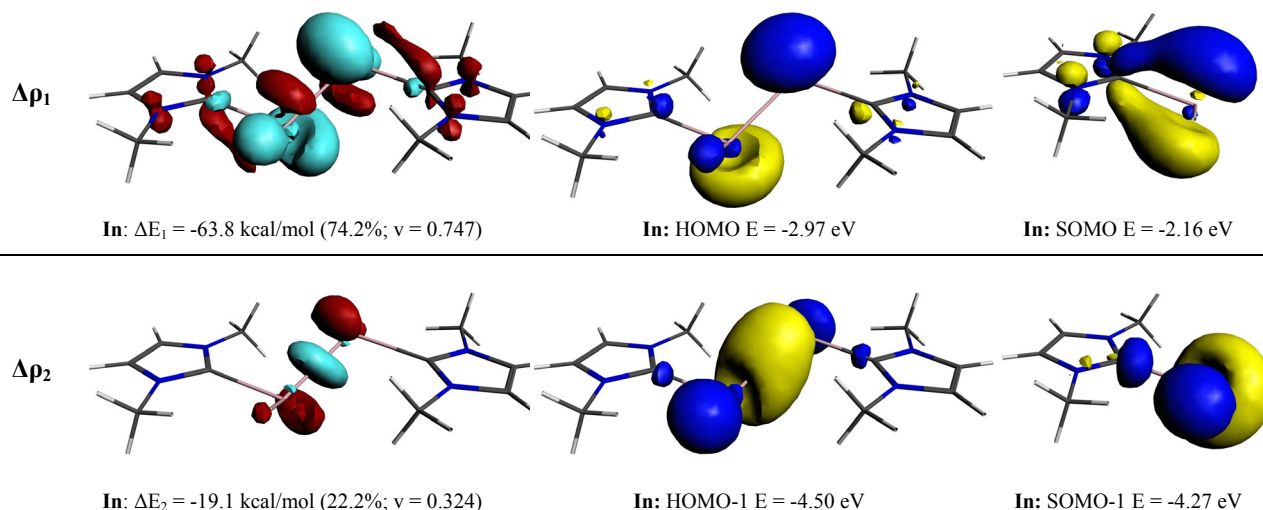


Abbildung 23: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **5In_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{InH})]$ im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta \rho_1$ und $\Delta \rho_2$: 0.003; $\Delta \rho < 0$ in rot, $\Delta \rho > 0$ in hellblau.

Hier hat die σ -Bindungsbildung (HOMO-1) mit 22.2% energetisch den kleineren Anteil an ΔE_{orb} . Im Gegensatz zu **5Al_NHC** ist die Lokalisierung der Elektronendichte an Indium in der Dichteverchiebung in $\Delta \rho_1$ zu erkennen. Wie bereits bei der Donor-Akzeptorbindung ist auch hier ein Bereich der Elektronendichteverarmung an den Indium-Atomen zu sehen. Dies resultiert aus

einer Beteiligung des SOMO-1 des Fragments, die ebenfalls in den NOCV-Orbitalen (nicht gezeigt) als Hybridisierung zu erkennen ist. Letzteres Fragmentorbital stellt quantitativ nur einen Teil der Elektronendichte für die σ -Bindung ($v = 0.324$) zur Verfügung. Der in der NBO-Analyse gefundene hohe s-Anteil am Indium in der π -Bindung unterstützt diese These.

Eine Erklärung für die Bindungssituation wurde von Mitoraj *et al.* gegeben, die die Ge-Ge-Bindung in planarem (C_s) und gewinkeltem (C_i) Ge_2H_2 untersuchten^[158]. Sie beschrieben, dass der Dichtetransfer zur Bindungsregion durch die Wechselwirkung des σ -Orbitals des einen Fragments aufgrund der Winkelung des Moleküls sowohl mit dem σ - als auch dem π -Orbital am anderen Fragment stattfindet. Ebenso wird durch die Winkelung die Wechselwirkung des π -Orbitals des einen Fragments mit nicht nur dem π -Orbital des anderen, sondern auch mit dem zugehörigen σ -Orbital ermöglicht. Auf diese Weise reduziert die Abweichung vom planaren Zustand die σ -Bindungsstärke leicht, während sie die π -Beiträge deutlich verstärkt.

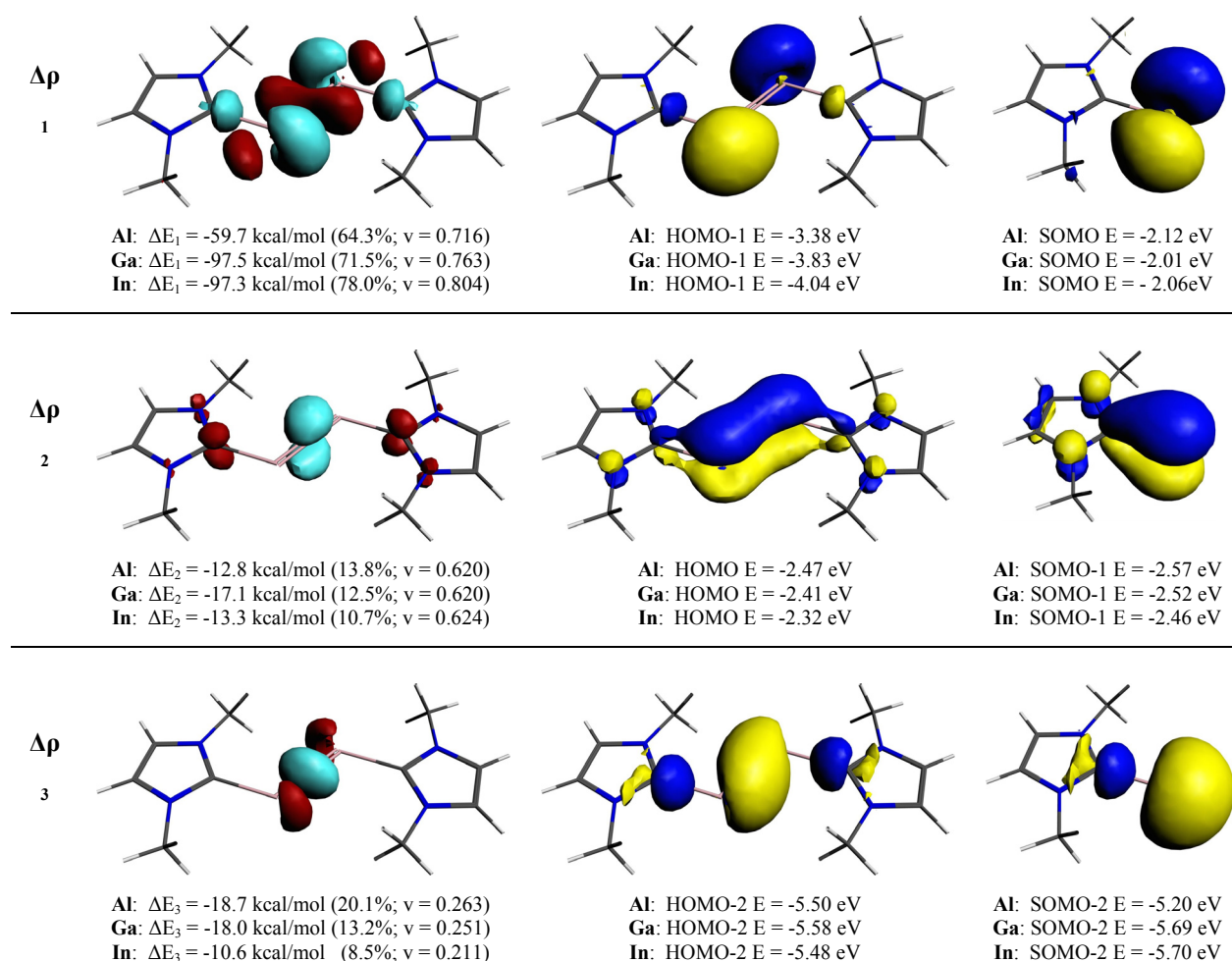


Abbildung 24: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6Al_NHC** aus Abbildung 11 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(E)] im Quartett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

In Abbildung 24 sind die drei wichtigsten Energiebeiträge zum Orbitalterm, sowie die zugehörigen Molekül- und Fragmentorbitale von $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2)]$ repräsentativ für die **6E_NHC** ($\text{E} = \text{Al} - \text{In}$) dargestellt.

Die Form der drei Deformationsdichten mit den größten Energiebeiträgen zu ΔE_{orb} vereinen, was für die beiden unterschiedlichen Bindungsmodi in $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ beobachtet werden konnte. Zum Einen liegt eine σ -Bindung mit Dichteanhäufung entlang der E-E-Bindung ($\Delta\rho_3$) vor, außerdem eine π -Bindung ($\Delta\rho_2$, analog zu $\Delta\rho_1$ in $[(\text{NHC})_2(\text{Al}_2\text{H}_2)]$) und ein Beitrag, der der Dichteverchiebung in Richtung der Elektronenpaare entspricht ($\Delta\rho_1$, analog zu $\Delta\rho_1$ in $[(\text{NHC})_2(\text{In}_2\text{H}_2)]$). Die beiden kleineren Energiebeiträge von 8 – 20% gehören zur σ -Bindung (HOMO–2) aus den Fragment-SOMO–2 mit σ -Symmetrie und der π -Bindung (HOMO) aus den Fragment-SOMO–1, die jeweils an Atom E lokalisierten π -Orbitale entsprechen. Dominiert wird ΔE_{orb} aber von $\Delta\rho_1$ (64.4 – 78.0%), der Bildung des HOMO–1 mit Lokalisation der Elektronendichte an den E-Atomen und auch quantitativ wird der größte Teil der Elektronendichte ($v = 0.716 - 0.804$) verschoben. Die Form der zugehörigen Fragment-SOMOs verändert sich bei Ausbildung dieser Bindung wesentlich. Die Bindungsbildung geschieht besonders auf Kosten der σ -Bindung, was bedeutet, dass ein signifikanter Teil der ungepaarten Elektronen des Fragment-SOMO–2 an der Bildung des HOMO–1 mitwirkt. Der Anteil von ΔE_1 an der Orbitalenergie steigt zu höheren E an.

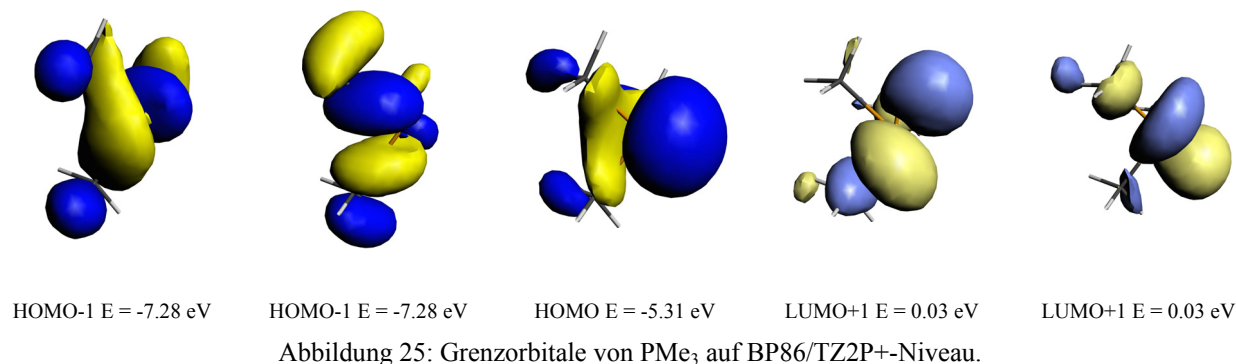
Mitoraj *et al.* finden einen wesentlichen Anstieg im zu ΔE_1 analogen Energiebeitrag in gewinkelttem $\text{CH}_3\text{--Ge--Ge--CH}_3$ im Vergleich zu seinem linearen Konformer. In Letzterem zeigen die Orbitale keinen Charakter freier Elektronenpaare, sondern weisen stattdessen eine weitere π -Bindung auf. Ebenso beobachten sie einen geringen Zuwachs in den Energiebeiträgen zur σ - und π -Bindung, die den Schluss zulassen, dass die Winkelung des Moleküls die Gesamtstabilität verbessert. Diese Beobachtungen korrelieren abermals mit der Wechselwirkung des in der Spiegelebene liegenden π -Orbitals des einen Fragments (entsprechend dem SOMO in Abbildung 24) mit einerseits dem gleichen π -Orbital und andererseits dem σ -Orbital (entsprechend dem SOMO–2) am zweiten Fragment^[158].

5.2.2 Systeme mit Phosphin-Ligand ($\text{L} = \text{PMe}_3$)

Auch wegen ihrer breiten synthetischen Anwendbarkeit wurden Phosphinliganden PX_3 in unzähligen theoretischen Studien untersucht^[159-162].

Beim direkten Vergleich von PMe_3 mit dem N-Heterocyclischem Carben NHC fällt bereits bei der Betrachtung der Grenzorbitale in Abbildung 25 auf, dass PMe_3 genauso wie NHC über ein HOMO verfügt, das einem freien Elektronenpaar am Phosphor entspricht.

Wie bereits für NHC beschrieben ist dieses Orbital zu einer σ -Donierung in unbesetzte Orbitale am Zentralatom, die eine zugehörige Symmetrie aufweisen, fähig.



Der Phosphinligand verfügt am Donoratom über einen Substituenten mehr als der Carben-Kohlenstoff und ist dementsprechend sp^3 -hybridisiert. Des Weiteren sind in PMe_3 zwar auch sowohl zwei besetzte als auch zwei unbesetzte orthogonale Orbitale mit π -Symmetrie vorhanden, jedoch sind diese energetisch entartet. Es liegt also nicht wie in NHC der Fall vor, dass je eines der orthogonalen π -Orbitale energetisch weit vom HOMO entfernt ist. Dies bedeutet, dass jeweils beide Orbitale gleichermaßen für eine π -Donierung bzw. π -Rückdonierung zur Verfügung stehen. Verglichen mit NHC erweitert dies zunächst die Möglichkeiten zu einer zweiten orthogonalen π -(Rück-)Donierung und damit zu einer weiteren Stabilisierung in Donor-Akzeptorbindungen, die in der Lage sind beide dieser Möglichkeiten zu nutzen. Dies bedeutet jedoch nicht automatisch, dass es sich bei PMe_3 um einen besseren π -Akzeptor handeln muss als NHC.

In theoretischen Untersuchungen, die die Bindungssituationen in Übergangsmetallkomplexen mit NHC- und Phosphinliganden gegenüberstellen, ergaben sich für NHC-Komplexe größere Komplexierungsenergien und stärkere Donor-Akzeptorbindungen. Außerdem stellte sich NHC als ein stärkerer σ -Donor und schwächerer π -Akzeptor heraus als der Phosphinligand PMe_3 ^[129]. Im Widerspruch zu diesem Befund steht die Beobachtung, dass Phosphinliganden häufig mehr Ladung zum Akzeptorfragment donieren als NHC-Liganden^[130].

Wie sich die beiden Liganden in ihren Eigenschaften in Komplexen mit Hauptgruppen-Dimeren verhalten und ob die bisherigen Erkenntnisse auch hier gültig sind, wird im Folgenden dargestellt.

5.2.2.1 Geometrien und Energien

Die optimierten Geometrien der PMe_3 -Komplexe und ihrer Edukte mit ihrer Molekülsymmetrie und den wichtigsten Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkeln sind in Abbildung 26 gezeigt. Die Modellsysteme $\mathbf{1E_PMe}_3$ ^[163-166], und $\mathbf{4B_PMe}_3$ ^[167] stimmen gut mit den experimentellen Strukturen mit substituierten Phosphinliganden überein.

Ähnlich wie bereits für die NHC-Komplexe beobachtet, werden die P–C-Bindungen der Phosphinliganden bei Komplexierung von freiem EH_3 kürzer. Gleichzeitig führt die Transformation der planaren sp^2 -hybridisierten E zur tetraedrischen sp^3 -Hybridisierung in $[(\text{PMe}_3)(\text{EH}_3)]$ ($\mathbf{1E_PMe}_3$) zu einer etwas längeren E–H-Bindung. Die E–P-Donor-Akzeptorbindungen sind für alle Komplexe $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$, in denen das im Vergleich zum Carben-Kohlenstoff größere Phosphoratom der dritten Periode an E koordiniert, deutlich länger als in den NHC-Verbindungen.

Die Komplexe $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2\text{H}_4)]$ ($\mathbf{4E_PMe}_3$) nehmen ebenfalls alle eine gestaffelte Konformation mit C_s -Symmetrie ein, bei der die Liganden *trans* angeordnet sind. Wie bei den NHC-Analoga werden die E–P-Bindungen im Vergleich zu $[(\text{PMe}_3)(\text{EH}_3)]$ etwas kürzer. Alle $\mathbf{4E_PMe}_3$ weisen kürzere E–E-Bindungen als in den NHC-Komplexen auf.

Bei den Geometrien von $[\text{L}_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ ($\mathbf{5E_NHC/5E_PMe}_3$) treten interessante Unterschiede zwischen den Strukturen mit $\text{L} = \text{NHC}$ und $\text{L} = \text{PMe}_3$ auf. Während bei den NHC-Komplexen nur $\mathbf{5In_NHC}$ mit einem H–In–In–C-Diederwinkel von 71.1° eine trigonal pyramidale Koordination an E aufweist, wird dieser Bindungsmodus bei den $\mathbf{5E_PMe}_3$ für die Komplexe mit $\text{E} = \text{Al} - \text{In}$ gefunden. Lediglich $[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2\text{H}_2)]$ ist bei den Phosphinkomplexen an B trigonal planar koordiniert. Die H–E–E–P-Diederwinkel steigen von 71.0° für $\mathbf{5Al_PMe}_3$ über 75.5° für $\mathbf{5Ga_PMe}_3$ zu schweren E und 91.7° für $\mathbf{5In_PMe}_3$ hin an. Weiterhin führt die Dehydrierung im Fall von $\mathbf{5In_PMe}_3$ zu einer Verlängerung der E–E-Bindung, die sich bei den Komplexen mit $\text{E} = \text{B} - \text{Ga}$, sowie bei allen NHC-Komplexen verkürzt. Analog zu den NHC-Komplexen verkürzen sich die E–P-Bindungen im Fall der C_s -symmetrischen Verbindungen, während sie für die Komplexe mit C_i -Symmetrie ähnlich oder länger sind als in $\mathbf{4E_PMe}_3$.

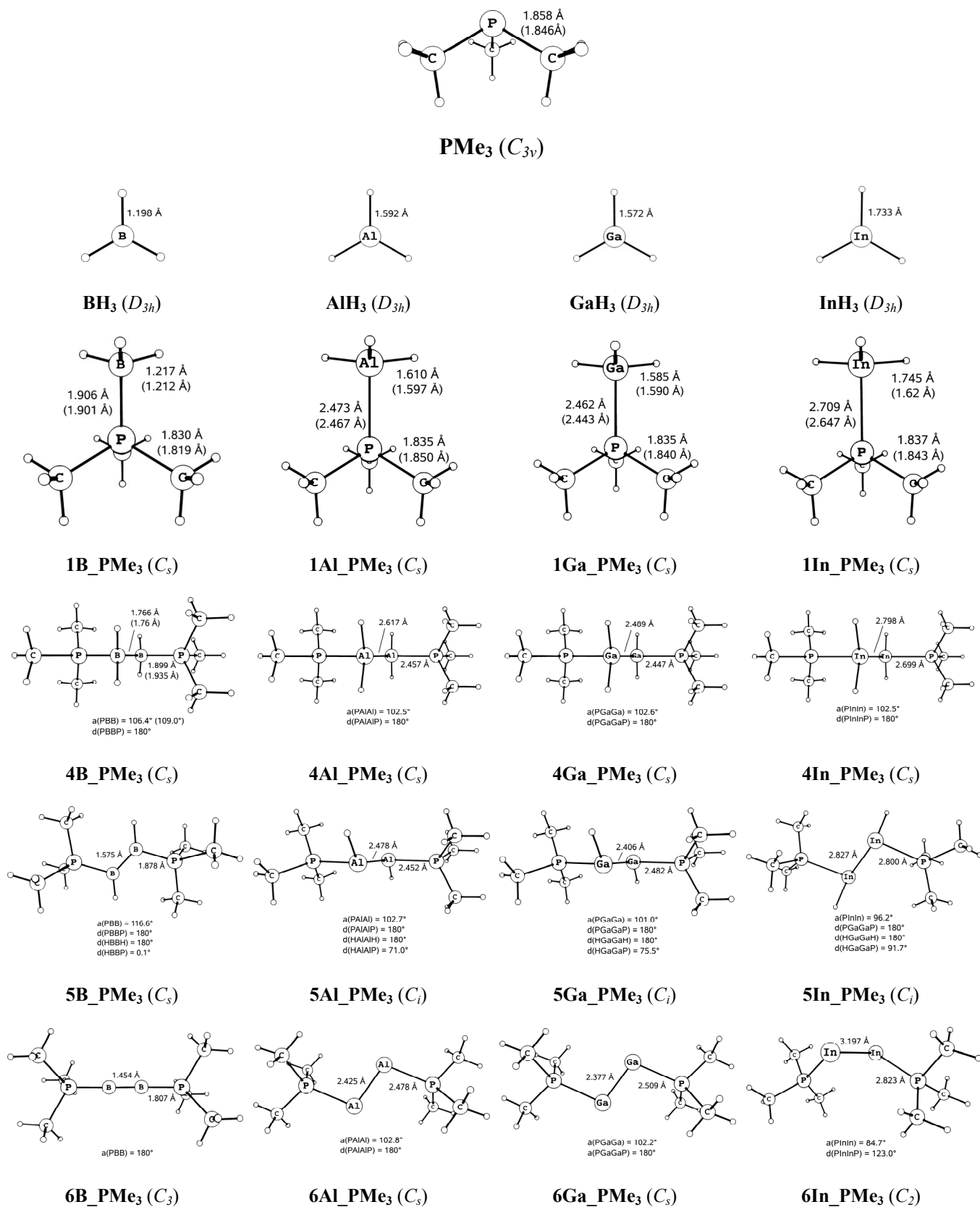


Abbildung 26: Optimierte Geometrien der PMe₃-Komplexe auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°]. Experimentelle Werte für PMe₃^[168] und der substituierten Systeme sind in Klammern.

$[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2)]$ besitzt eine lineare P–B–B–P-Anordnung und eine sogar noch kürzere B–B-Bindung als sein NHC-Analogon, bei dem bereits eine Dreifachbindung postuliert wurde. Der C–P–P–C-Diederwinkel beträgt 27.2° , die Liganden sind also um ca. eine Zwölfeldrehung verdreht. Bei diesem C_3 -symmetrischen Molekül entspricht dies einer Ligandenstellung, die sich zwischen einer syn- (0°) und einer anti-periplanaren (60°) Konformation befindet.

Die Komplexe $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2)]$ mit E = Al und Ga haben C_s -Symmetrie und anti-periplanar angeordnete Liganden. Die E–E–P-Winkel sind mit ca. 102° kleiner als die E–E–C-Winkel (118°) der entsprechenden NHC-Verbindungen. Die E–E-Bindungen verkürzen sich bei Dehydrierung von **5E_PMe₃** geringfügig. Die Gleichgewichtsstruktur von $[(\text{PMe}_3)_2(\text{In}_2)]$ zeigt als einziger der Komplexe eine *gauche*-Konformation der Liganden mit einem P–In–In–P-Diederwinkel von 123.0° und einem P–In–In-Winkel von 84.7° . Der In–In-Bindungsabstand ist mit 3.197 \AA sehr lang und deutlich länger als in **5In_PMe₃**, sowie in **6In_NHC**. Eine vergleichbare Struktur konnte in keinem der NHC-Komplexe gefunden werden.

Tabelle 8: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien der Reaktionen **(2a)** – **(6a)** aus Abbildung 9 mit L = PMe₃ auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau sind in Klammern. Alle Werte sind in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
B	(2a)	-41.4 (-41.8; -37.4)	-39.3 (-39.8; -35.3)	-29.8 (-30.2; -25.2)
B	(3a)	13.4 (6.3; 9.5)	11.3 (4.2; 7.4)	15.2 (8.0; 11.2)
B	(4)	40.1 (43.0; 42.7)	36.9 (39.8; 39.5)	28.7 (31.6; 31.4)
B	(5)	60.9 (61.9; 62.8)	57.8 (58.8; 59.7)	49.0 (50.0; 50.9)
B	(6a)	31.6 (27.5; 40.3)	27.4 (23.3; 36.1)	33.3 (29.2; 42.0)
Al	(2a)	-25.3 (-27.2; -25.4)	-23.7 (-25.5; -23.8)	-15.7 (-17.5; -15.7)
Al	(3a)	3.1 (2.6; 5.3)	3.2 (2.8; 5.4)	6.0 (5.6; 8.2)
Al	(4)	36.9 (41.9; 43.8)	36.1 (41.1; 43.1)	29.7 (34.7; 36.7)
Al	(5)	35.1 (35.6; 37.5)	34.4 (34.8; 36.7)	27.9 (28.4; 30.3)
Al	(6a)	24.5 (25.8; 35.8)	26.4 (27.7; 37.7)	32.3 (33.6; 43.6)
Ga	(2a)	-23.1 (-27.0; -24.4)	-21.4 (-25.4; -22.7)	-13.5 (-17.4; -14.8)
Ga	(3a)	-4.0 (-9.0; -5.8)	-4.0 (-9.0; -5.8)	-0.6 (-5.5; -2.4)
Ga	(4)	27.0 (35.0; 35.7)	26.0 (34.3; 34.6)	19.0 (27.3; 27.6)
Ga	(5)	26.2 (29.9; 30.3)	24.9 (28.6; 29.0)	20.2 (23.9; 24.3)
Ga	(6a)	3.0 (2.2; 11.4)	4.0 (3.2; 12.4)	11.6 (10.8; 20.0)
In	(2a)	-18.3 (-23.2; -20.7)	-17.3 (-22.2; -19.8)	-8.1 (-13.1; -10.6)
In	(3a)	-12.9 (-19.1; -15.9)	-10.9 (-17.1; -13.9)	-11.7 (-17.9; -14.7)
In	(4)	9.6 (16.5; 16.3)	9.0 (15.9; 15.7)	1.4 (8.3; 8.1)
In	(5)	9.9 (10.8; 10.2)	9.3 (10.2; 9.6)	5.4 (6.3; 5.6)
In	(6a)	-30.0 (-38.2; -30.9)	-27.3 (-35.4; -28.1)	-21.3 (-29.4; -22.2)

In Tabelle 8 sind die berechneten Energien der Reaktionen **(2a)** – **(6a)** aus Abbildung 9 gezeigt. Die auf drei Niveaus berechneten Daten weichen nicht signifikant voneinander ab und weisen

dieselben Trends auf. Diskutiert werden nur die für die experimentelle Arbeit relevanten freien Gibbs-Energien.

Die Komplexierungsreaktion (**2a**) ist schwächer exergonisch als bei den NHC-Komplexen, weist aber den gleichen Trend $B > Al > Ga > In$ auf. Dies ist ein Hinweis auf stärkere Donor- und Akzeptoreigenschaften der NHC-Liganden. Die Dehydrierungsreaktionen (**3a**) – (**5**) werden als endergonisch berechnet außer im Fall von Dimerisierungsreaktion (**3a**) zu $[(PMe_3)_2(E_2H_4)]$ mit $E = Ga$ und In . Reaktion (**3a**) wird für die Phosphinverbindungen schwererer Elemente E günstiger und weist sehr ähnliche Werte zu den NHC-Analoga auf, wobei sie für die Gallium- und Indiumverbindung etwas mehr exergonisch ist. Bei der Dehydrierungsreaktion (**4**) zu $[(PMe_3)_2(E_2H_2)]$ folgt der Trend der Reaktionsenergien nicht der Atomgröße von E . Sie wird zunächst von Bor zu Aluminium etwas endergonischer, vergünstigt sich für Gallium und Indium aber dann stark. Da dieses Verhalten aber auch bei den Reaktionen der NHC-Komplexe beobachtet werden konnte ist der Grund hierfür vermutlich nicht in den verschiedenen Bindungsmodi der $[(L)_2(E_2H_2)]$ zu finden. Reaktion (**5**) zu $[(PMe_3)(E_2)]$ ist wiederum günstiger für Phosphinkomplexe schwererer E und zeigt in den meisten Fällen stärkere Endergonizität als bei den NHC-Verbindungen. Für das Indium-System wird allerdings kaum ein Unterschied in der Reaktionsenergie von (**4**) und (**5**) festgestellt. Die Gesamtreaktion (**6a**) ist nur für $E = In$ exergonisch und zeigt den Trend $B \approx Al < Ga < In$. Hingegen wird für Verbindungen mit $L = NHC$ in allen Fällen eine negative Reaktionsenergie erhalten. Damit ist die gesamte Dehydrierung, bei der drei Moleküle H_2 entstehen, günstiger für die NHC-Komplexe. Der Hauptgrund dafür ist die Komplexierungsreaktion (**2a**), die für die NHC-Verbindungen eine höhere Exergonizität aufweist.

5.2.2.2 Bindungsanalysen

5.2.2.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung

Die Ergebnisse der EDA-Analyse der Donor-Akzeptorbindungen sind in Tabelle 9 gegeben. Als Fragmente wurden die PMe_3 -Liganden und die E_mH_n -Einheit gewählt. Die elektronischen Zustände der E_mH_n -Fragmente wurden so gewählt, dass sie der elektronischen Struktur im jeweiligen Gesamtkomplex entsprechen. Die Spiegelebene der C_s -symmetrischen Komplexe $[(PMe_3)_2(E_2H_n)]$ liegt in der Ebene der Atome E und die Energien $\Delta E_a'$ beziehen sich auf die Orbitalbeiträge symmetrisch zur Spiegelebene, während $\Delta E_a''$ die Beiträge antisymmetrisch zur Spiegelebene beschreibt. Die Moleküle **5E_PMe₃** für $E = Al - In$ und **6In_PMe₃** haben C_i - bzw.

C_2 -Symmetrie und ihre Orbitalbeiträge können nicht direkt mit den Werten der anderen Verbindungen verglichen werden. Dissoziations- und Präparationsenergien wurden nicht berechnet.

Tabelle 9: EDA-Ergebnisse von **1E_PMe₃** und **4E_PMe₃** bis **6E_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe₃ bzw. (PMe₃)₂ und die (E_mH_n)-Einheit im elektronischen Referenzzustand. Alle Werte in kcal/mol.

	1E_PMe₃	4E_PMe₃	5E_PMe₃	6E_PMe₃
E = B	C_s	C_s	C_s	C_2
ΔE_{int}	-55.8	-112.6	-148.1	-245.1
ΔE_{Pauli}	133.2	276.6	248.2	182.2
ΔE_{elstat}	-81.2 (43.0%)	-164.0 (42.1%)	-160.2 (40.4%)	-150.6 (35.3%)
ΔE_{orb}	-107.8 (57.0%)	-225.2 (57.9%)	-236.1 (59.6%)	-276.6 (64.7%)
$\Delta E_{\text{a'}}$	-100.6 (93.3%)	-210.2 (93.3%)	-208.4 (88.3%)	-
$\Delta E_{\text{a''}}$	-7.3 (6.7%)	-15.1 (6.7%)	-27.7 (11.7%)	-
E = Al	C_s	C_s	C_i	C_s
ΔE_{int}	-29.8	-58.9	-49.8	-47.0
ΔE_{Pauli}	56.3	122.5	185.7	164.5
ΔE_{elstat}	-50.3 (58.4%)	-102.8 (56.7%)	-132.9 (56.5%)	-116.5 (55.1%)
ΔE_{orb}	-35.8 (41.6%)	-78.5 (43.3%)	-102.6 (43.5%)	-94.9 (44.9%)
$\Delta E_{\text{a'}/\Delta E_{\text{ag}}}$	-33.1 (92.4%)	-72.7 (92.6%)	-33.6 (32.8%)	-81.4 (85.8%)
$\Delta E_{\text{a''}/\Delta E_{\text{au}}}$	-2.7 (7.6%)	-5.8 (7.4%)	-69.0 (67.2%)	-13.5 (14.2%)
E = Ga	C_s	C_s	C_i	C_s
ΔE_{int}	-27.9	-56.0	-41.6	-41.2
ΔE_{Pauli}	75.2	160.1	171.3	155.4
ΔE_{elstat}	-63.0 (61.1%)	-128.7 (59.6%)	-125.4 (58.9%)	-112.9 (57.4%)
ΔE_{orb}	-40.1 (38.9%)	-87.4 (40.4%)	-87.5 (41.1%)	-83.7 (42.6%)
$\Delta E_{\text{a'}/\Delta E_{\text{ag}}}$	-37.3 (93.1%)	-81.5 (93.3%)	-31.2 (35.6%)	-71.5 (85.4%)
$\Delta E_{\text{a''}/\Delta E_{\text{au}}}$	-2.8 (6.9%)	-5.8 (6.7%)	-56.3 (64.4%)	-12.2 (14.6%)
E = In	C_s	C_s	C_i	C_2
ΔE_{int}	-22.6	-44.0	-29.9	-24.8
ΔE_{Pauli}	59.6	117.6	104.9	96.2
ΔE_{elstat}	-54.2 (65.9%)	-103.2 (63.9%)	-84.0 (62.3%)	-73.0 (60.3%)
ΔE_{orb}	-28.0 (34.1%)	-58.3 (36.1%)	-50.8 (37.7%)	-48.0 (39.7%)
$\Delta E_{\text{a'}/\Delta E_{\text{ag}}}$	-26.0 (92.9%)	-54.0 (92.5%)	-19.5 (38.4%)	-
$\Delta E_{\text{a''}/\Delta E_{\text{au}}}$	-2.0 (7.1%)	-4.4 (7.5%)	-31.3 (61.6%)	-

Auffallend ist zunächst, dass alle intrinsischen Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} der PMe₃-Komplexe niedriger als die Energien der entsprechenden NHC-Verbindungen liegen. Die Donor-Akzeptorbindung ist bei den mit NHCs stabilisierten Molekülen also stärker. Die Bor-Verbindungen zeigen auch hier stärkere Donor-Akzeptorbindungen als die schwereren Homologen, sowie bei den attraktiven Wechselwirkungen eine Dominanz des Orbitalterms ΔE_{orb} .

Analog zu den Fragmentbesetzungen im EH₃-Fragment der Carbenmonomere ist dieses Fragment auch hier in seinem Grundzustand mit einem HOMO von π -Symmetrie und einem σ -LUMO besetzt. Die σ -Donierung beim [(PMe₃)(EH₃)] (**1E_PMe₃**, in Abbildung 27 exemplarisch von

1Al_PMe₃) erfolgt ebenfalls vom σ -HOMO des Liganden in das LUMO von EH₃. Die an dieser Wechselwirkung beteiligten Orbitale liegen energetisch etwas weiter auseinander als bei den NHC-Komplexen, was zu einer geringfügig kleineren Stabilisierung im Gesamtmolekül (HOMO-2) führt. Die zugehörige Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ liefert zwar prozentual einen höheren Beitrag zur Orbitalenergie ΔE_{orb} , aber es handelt sich um kleinere Energiebeiträge, was die stärkere σ -Donorfähigkeit der NHC-Liganden widerspiegelt. Die NHC-Donor-Akzeptorbindung ist trotz höherer Pauli-Repulsion stärker und kommt hauptsächlich vom elektrostatischen Beitrag ΔE_{elstat} , der für die NHC-Komplexe stärker ansteigt.

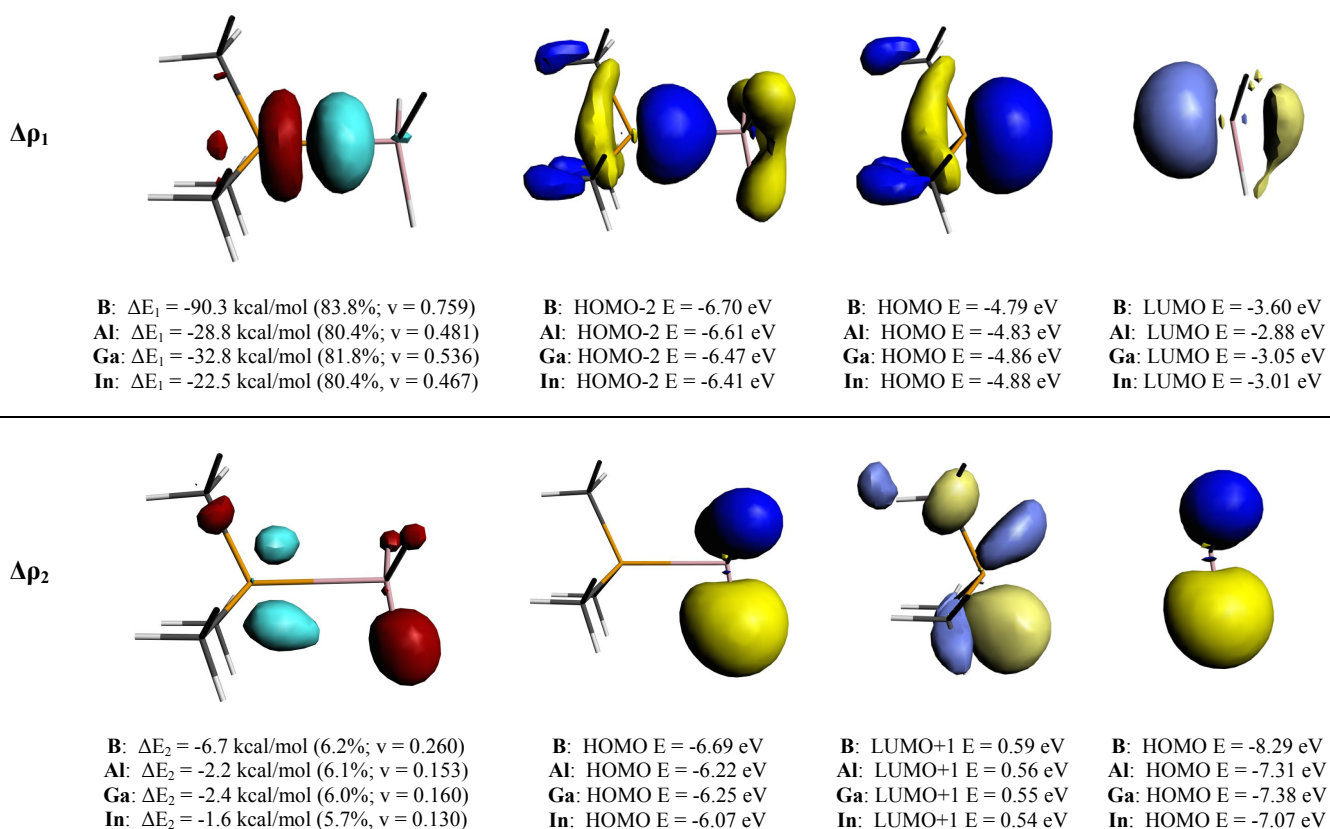


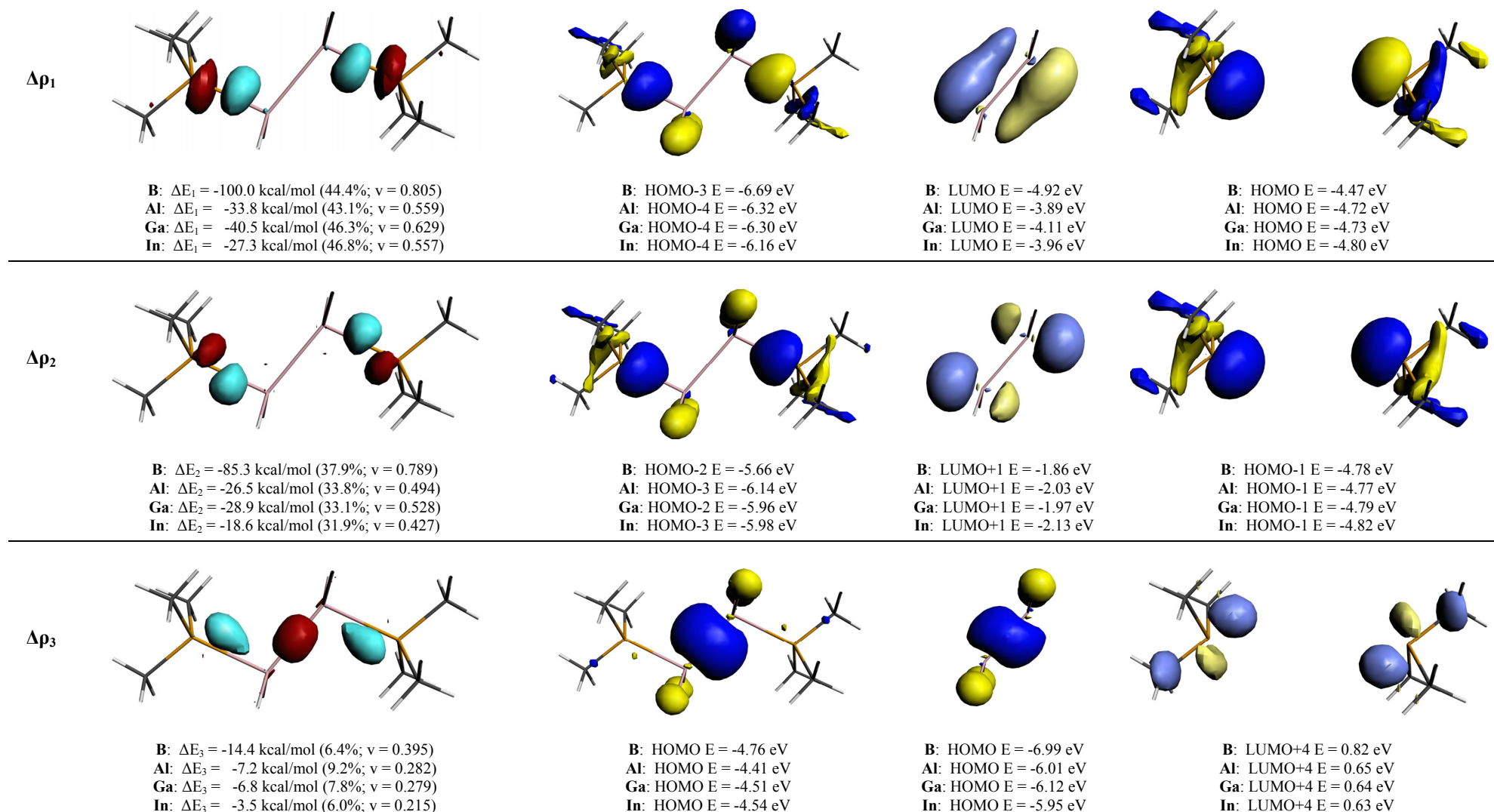
Abbildung 27: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **1Al_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe₃ und (EH₃)-Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die außerdem in Abbildung 27 gezeigte Deformationsdichte $\Delta\rho_2$ und die zugehörigen Molekül- und Fragmentorbitale sind nur eine von zwei energetisch entarteten Deformationsdichten bzw. Orbitalen. Sie entsprechen der (PMe₃) \leftarrow (EH₃) Rückdonierung der EH₃-HOMO/-1 in die LUMO+1/+2 von PMe₃. Der Beitrag einer einzelnen π -Rückdonierung ist dabei in den Phosphinkomplexen sowohl energetisch als auch von der Menge verschobener Ladungsdichte ($\nu = 0.130 - 0.260$) kleiner als in der analogen π -Rückdonierung der NHC-Komplexe. Da durch die Orbitalsymmetrie des EH₃-Fragments eine zweite entartete Rückdonierung ermöglicht wird,

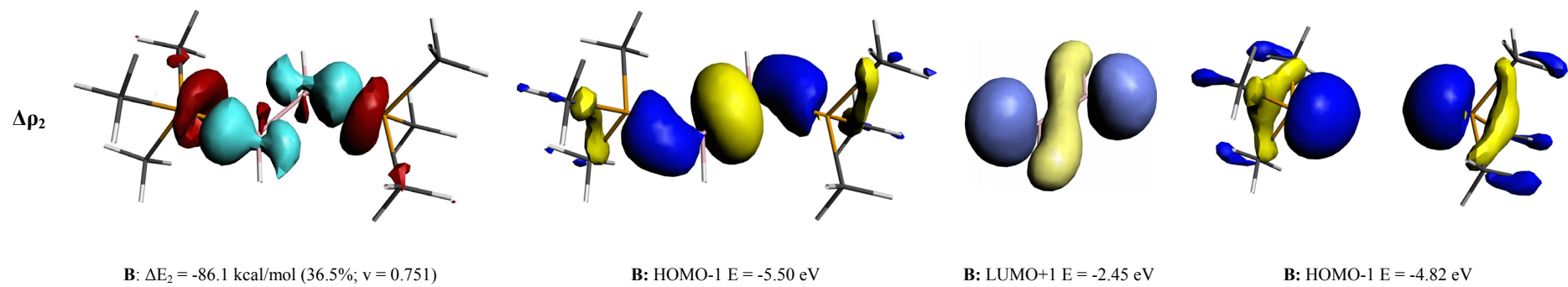
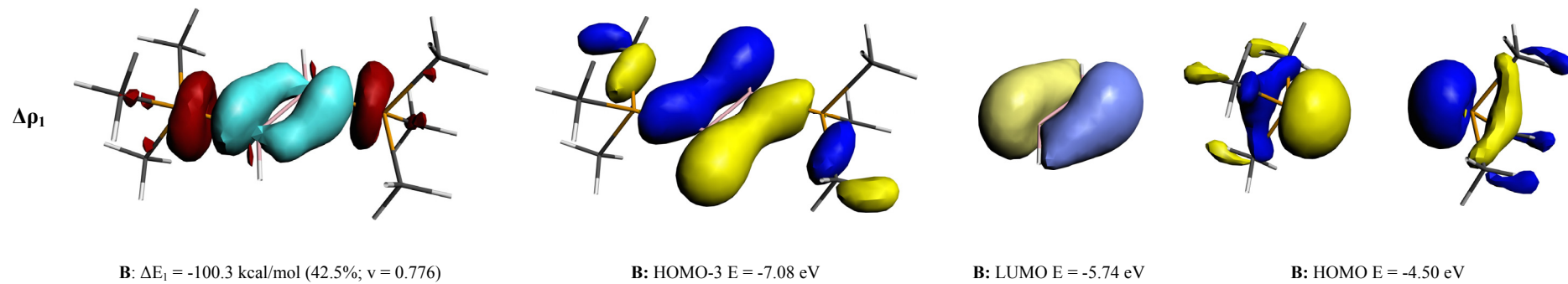
wird insgesamt doppelt soviel Elektronendichte verschoben. Dies führt dazu, dass in den Phosphinkomplexen die einzelne π -Rückdonierung in die Akzeptororbitale des Liganden zwar schwächer als in den Carbenverbindungen ist, die gesamte π -Rückdonierung ist für den Phosphinkomplex aber stärker.

Die im E_2H_4 -Fragment gewählte Besetzung in der EDA entspricht der Besetzung nach dem Pauli-Prinzip ohne Besetzungslücken. Das HOMO ist dabei ein Orbital in der Form der E–E- σ -Bindung, während das LUMO und LUMO+1 jeweils die bindende und die antibindende Version des in der Spiegelebene liegenden π -Orbitals darstellen.

Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} und ihre Einzelbeiträge ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} der Donor-Akzeptorbindung von $[(PMe_3)_2(E_2H_4)]$ sind etwa doppelt so groß wie in $[(PMe_3)(EH_3)]$. Den Hauptanteil von über 80% der Orbitalbeiträge machen die σ -(+)/(–)-Donierung des Liganden-HOMO in das π -LUMO der E_2H_4 -Einheit und die σ -(+)/(+)-Donierung des Liganden-HOMO–1 in das π -LUMO+1 von E_2H_4 aus. Prozentual ist dies ein höherer Anteil als bei den entsprechenden σ -Donierungen der NHC-Komplexe beobachtet werden konnte, bei denen allerdings zum Einen mehr Elektronen verschoben werden (größerer Eigenwert v) und zum Anderen die absoluten Energiewerte höher sind. Eine Beteiligung der Liganden π -Akzeptororbitale wie bei den NHC-Komplexen, die zu Hybridisierung der NOCV-Orbitale führt, wird hier nicht signifikant beobachtet. Die $(PMe_3) \leftarrow (E_2H_4) \rightarrow (PMe_3)$ -Rückdonierung erfolgt vom E_2H_4 -HOMO in das energetisch hoch liegende LUMO+4 von PMe_3 . Diese π -Rückdonierung trägt mit 6.0 – 9.2% zu ΔE_{orb} bei und resultiert im Komplex-HOMO, welches einer E–E- σ -Bindung entspricht. Dies entspricht einer geringeren Beteiligung der π -Rückbindung an der Donor-Akzeptorbindung als in den NHC-Komplexen. Entsprechend der geringen Eigenwerte $v = 0.215 - 0.395$ und damit wenig verschobenen Elektronendichte ändert sich die Form des Fragmentorbitals bei Komplexierung kaum. Ein signifikanter Beitrag der π -Rückdonierung in den orthogonalen Satz der π -Akzeptororbitale an PMe_3 ist nicht vorhanden.

Abbildung 28: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **4Al_PME₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und (E₂H₄)-Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.



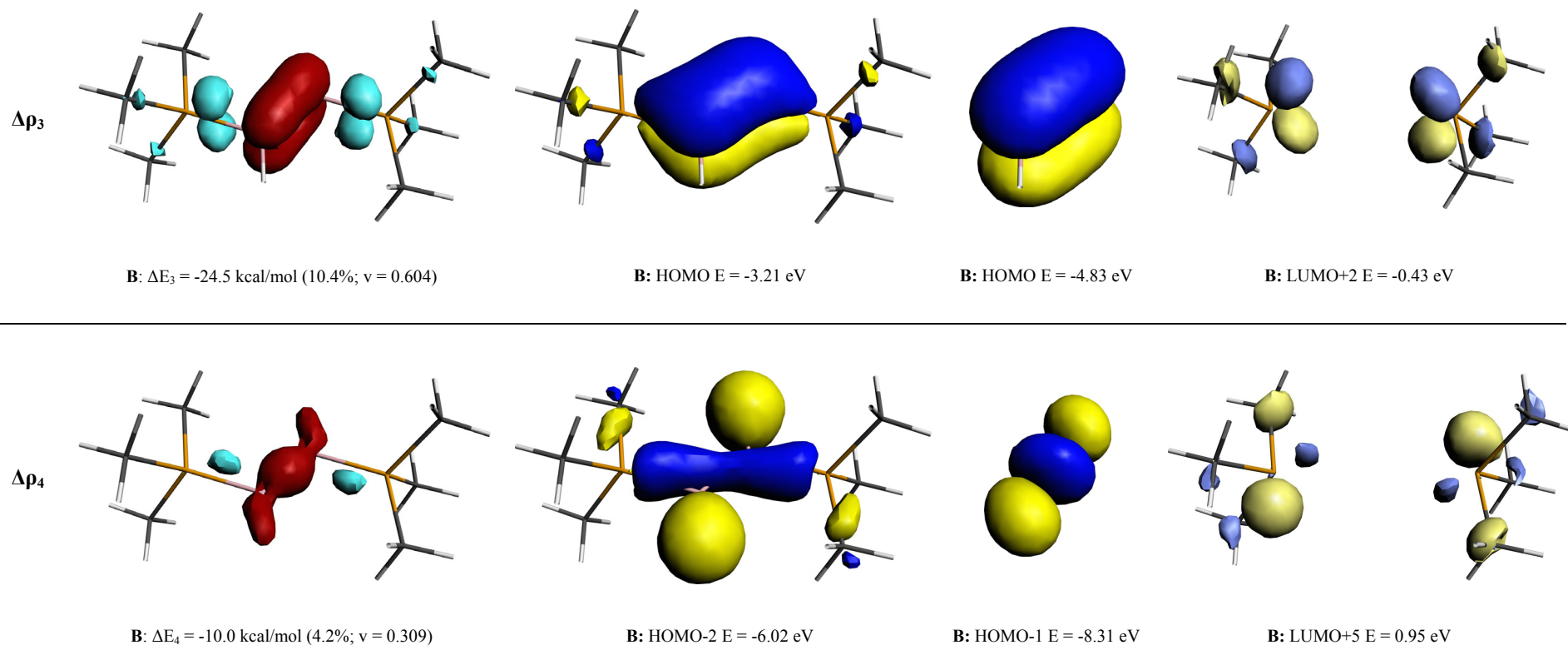


Abbildung 29: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5B_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und (B₂H₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ bis $\Delta\rho_4$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

In Abbildung 29 sind die Deformationsdichten, Molekül- und Fragmentorbitale von $[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2\text{H}_2)]$ dargestellt. Der elektronische Zustand des B_2H_2 -Fragments wurde für die EDA so gewählt, dass das zur Spiegelebene senkrechte π -Orbital dem höchsten besetzten entspricht, während das dazu senkrechte π -LUMO energetisch darunter liegt. Von den $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ ist **5B_PMe₃** die einzige Verbindung mit C_s -Symmetrie und zeigt eine deutlich stärkere Donor-Akzeptorbindung ($\Delta E_{\text{int}} = -148.1$ kcal/mol) als die übrigen **5E_PMe₃** ($\Delta E_{\text{int}} > -50$ kcal/mol), die aus dem im Vergleich zu $[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2\text{H}_4)]$ sinkenden Beitrag der Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} resultiert. Die Hauptbeiträge des Orbitalterms der Donor-Akzeptorbindungsbildung sind vergleichbar mit denen von **5E_NHC** ($E = \text{B} - \text{Ga}$). Es liegt eine $(+)/(+)$ - σ -Donierung des Liganden HOMO in das π -LUMO von B_2H_2 und eine $(+)/(-)$ - σ -Donierung des Liganden HOMO-1 in das antibindende π^* -LUMO+1 von B_2H_2 vor. Die $(\text{PMe}_3) \leftarrow (\text{E}_2\text{H}_4) \rightarrow (\text{PMe}_3)$ π -Rückdonierung des HOMOs der B_2H_2 -Einheit in das energetisch hohe π -Akzeptororbital LUMO+2 von PMe_3 ist schwächer ausgeprägt. Zusätzlich gibt es einen kleineren Beitrag der π -Rückdonierung des B_2H_2 -HOMO-1 in das energetisch hoch liegende LUMO+5 der Liganden, welches dem zum LUMO+2 orthogonalen π -Akzeptororbital entspricht. Auffallend ist, dass der Beitrag der σ - $(+)(-)$ -Donierung prozentual einen höheren Anteil an der Orbitalenergie hat als die $(+)(+)$ -Donierung. In **5B_NHC** tragen hingegen beide zu etwa gleichen Teilen bei.

Besonders interessant ist die Betrachtung der unterschiedlichen π -Rückbindungen im Vergleich der beiden Ligandensysteme. Die π -Rückdonierung vom HOMO-1 des B_2H_2 in das energetisch hoch liegende LUMO+5 trägt zwar nur zu einem sehr kleinen Teil (4.2%) zur Orbitalenergie bei, jedoch ist sie quantitativ mit -10.0 kcal/mol größer als in **5B_NHC** (-9.3 kcal/mol). Die Differenz erscheint zunächst gering, wird sie jedoch vor dem Hintergrund betrachtet, dass alle übrigen Energiewerte bei **5B_PMe₃** kleiner sind, gewinnt sie an Aussagekraft. Wie eingangs erläutert besitzt ein Phosphinligand zueinander orthogonale entartete π -Akzeptororbitale, während ein in der Ringebene liegendes π -Akzeptororbital des NHC energetisch deutlich höher liegt als das entsprechende Orbital senkrecht zur Ringebene. Trotzdem erweist sich der NHC-Ligand als besserer π -Akzeptor als PMe_3 , dessen Beitrag zur Bildung der π -Bindung energetisch und quantitativ in der Menge der verschobenen Elektronen bei **5B_NHC** deutlich höher liegt als bei **5B_PMe₃**.

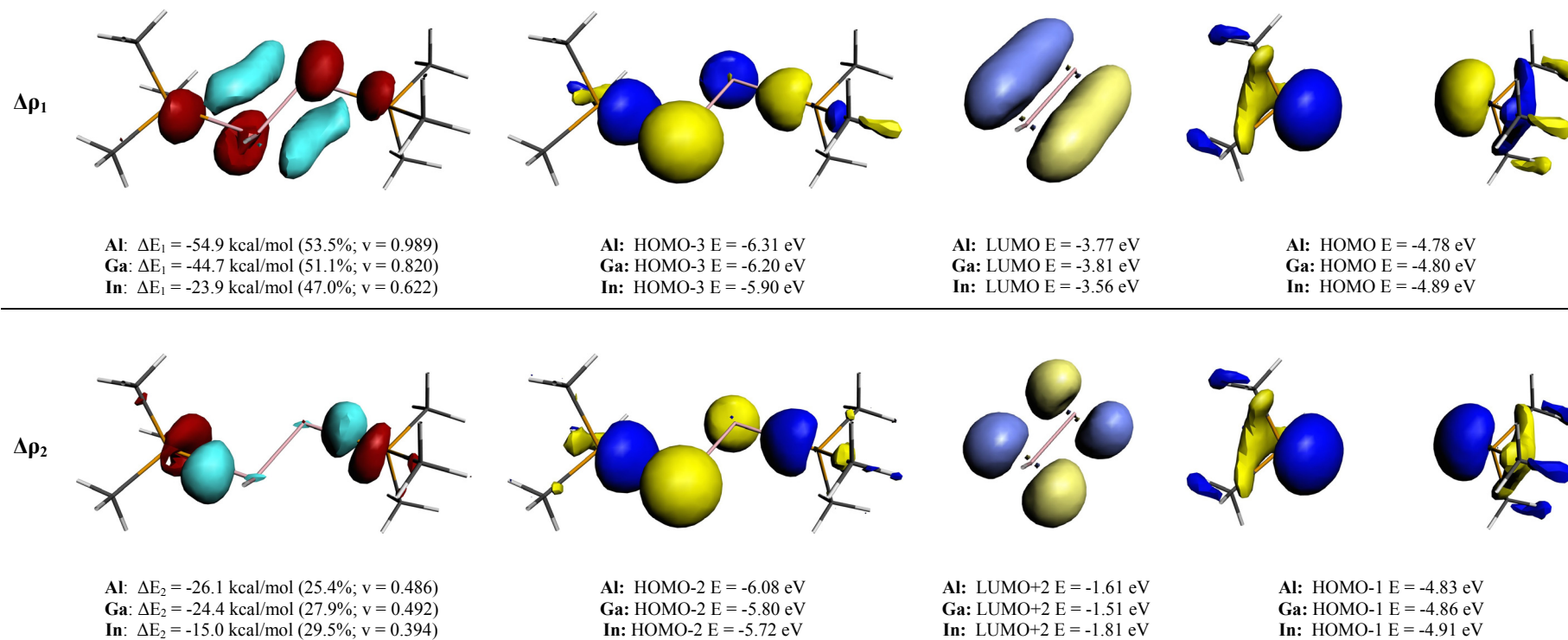
Im Fall von **5E_NHC** zeigte nur der Indium-Komplex eine trigonal pyramidale Koordination am Atom E. Bei **5E_PMe₃** haben gleich drei Komplexe ($E = \text{Al} - \text{In}$) die entsprechende Geometrie mit C_3 -Symmetrie. Die elektronische Besetzung von E_2H_2 folgt dem Pauli-Prinzip, so dass das

HOMO einem in der E_2H_2 -Ebene liegenden π -Orbital mit starker Lokalisierung von Elektronendichte an E entspricht, während das LUMO das zum HOMO orthogonale π -Orbital ist.

Für die **5E_PMe₃** (mit $E = Al - In$) sinkt die intrinsische Wechselwirkungsenergie bei Dehydrierung von $[(PMe_3)_2(E_2H_4)]$ deutlich. Die Donor-Akzeptorbindung wird zu den schwereren Homologen hin schwächer. Dabei ist zu beobachten, dass im Laufe der Dehydrierungsreaktion beim Aluminium-Komplex die attraktiven Energiebeiträge ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} größer werden, während sie bei $E = Ga$ etwa gleich bleiben und beim Indium-Komplex sogar sinken. Obwohl es bei **5In_PMe₃** ebenfalls zu einem Abfall der Pauli-Repulsion kommt, ergibt sich hier mit -29.9 kcal/mol eine sehr schwache Donor-Akzeptorbindung, die mit dem langen In-P-Bindungsabstand von 2.800 Å korreliert.

Die in Abbildung 30 gezeigte Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ entspricht im Wesentlichen der $\sigma-(+)/(-)$ -Donierung des Liganden-HOMOs in das π -LUMO von E_2H_2 , zeigt aber wiederum Regionen von verarmender Elektronendichte an den E-Atomen. Dies weist auf eine Mischung mit an E lokalisierten Orbitalen, also dem HOMO der E_2H_2 -Einheit, hin. Der resultierende Energiebeitrag ΔE_1 ist dann etwa doppelt so groß wie der der $\sigma-(+)/(+)$ -Donierung des HOMO-1 der PMe_3 -Liganden in das LUMO+2 der E_2H_2 -Einheit, bei dem kein Hybridisierungsanteil zu erkennen ist. Zusammen machen die σ -Beiträge etwa 80% des Orbitalterms aus, ein etwas höherer Anteil als in **5In_NHC**. Hinzu kommt der π -Beitrag ΔE_3 , aus der $(PMe_3) \leftarrow (E_2H_4) \rightarrow (PMe_3)$ -Rückdonierung des E_2H_2 -HOMOs in das Liganden-LUMO, der in $\Delta\rho_3$ nur bei einer Verkleinerung der Countourvaue als Bereich von Elektronendichteverarmung an E zu erkennen ist. Tatsächlich scheint hier eine Mischung mit besetzten Ligandenorbitalen wie den π -Donoren eine Rolle zu spielen, während sich die Form des E_2H_2 -Fragement-HOMO bei der Donor-Akzeptor-Bindungsbildung kaum verändert. Eine klare visuelle Zuordnung der Beiträge in $\Delta\rho_3$ ist aber schwierig.

Ein weiterer Beitrag zu ΔE_{orb} ist durch die Deformationsdichte $\Delta\rho_4$ repräsentiert. Sie entspricht der π -Rückdonierung des HOMO-1 der E-E- σ -Bindung der E_2H_2 -Einheit in das energetisch hohe LUMO+4 der Liganden und resultiert in dem E-E- σ -Bindungsorbital (HOMO-1) des Gesamtkomplexes. Der prozentuale Beitrag zu ΔE_{orb} beträgt lediglich 4.7 – 4.8%, zeigt aber wieder die π -Akzeptorfähigkeit des entarteten orthogonalen Orbitals von PMe_3 . Ein entsprechender Beitrag zu ΔE_{orb} im entsprechenden NHC-Komplex **5In_NHC** liegt geringfügig höher, trotz der besseren energetischen Zugänglichkeit des π -Akzeptororbitals im Phosphinliganden.



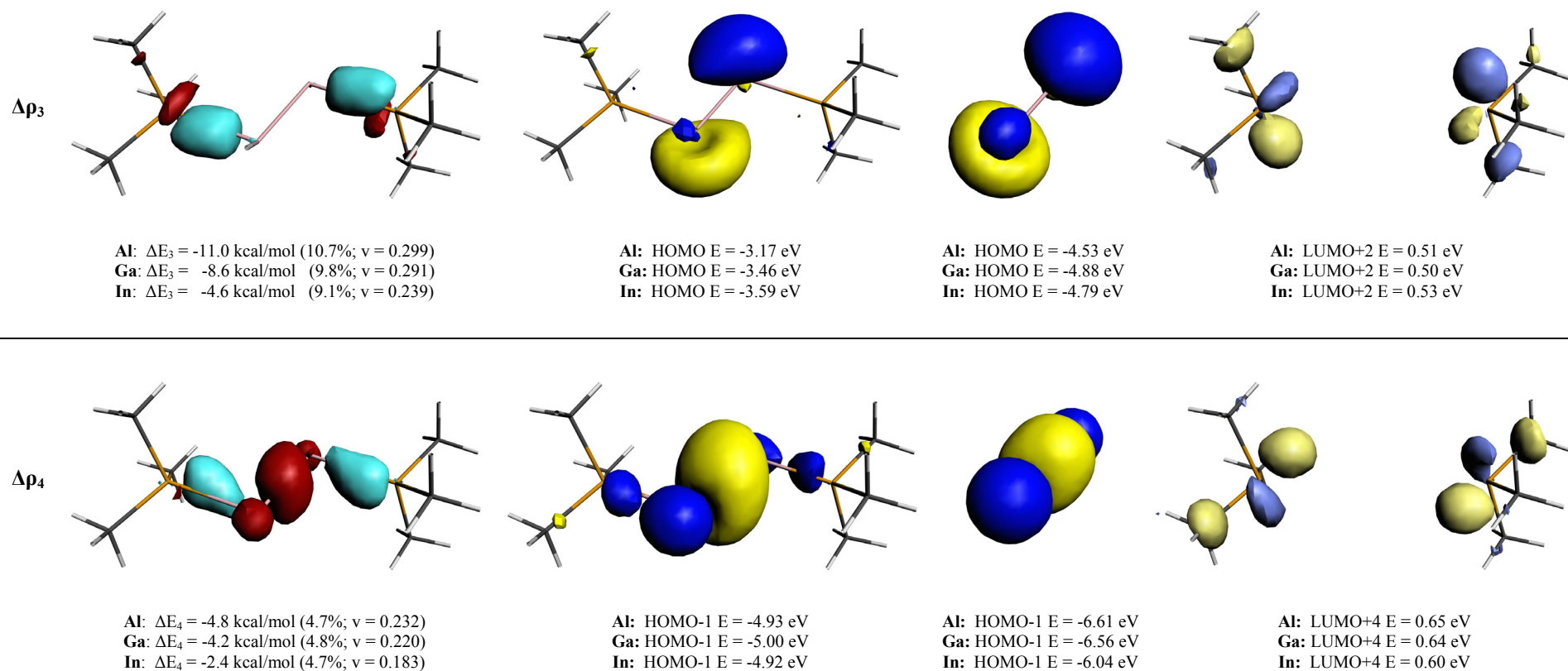
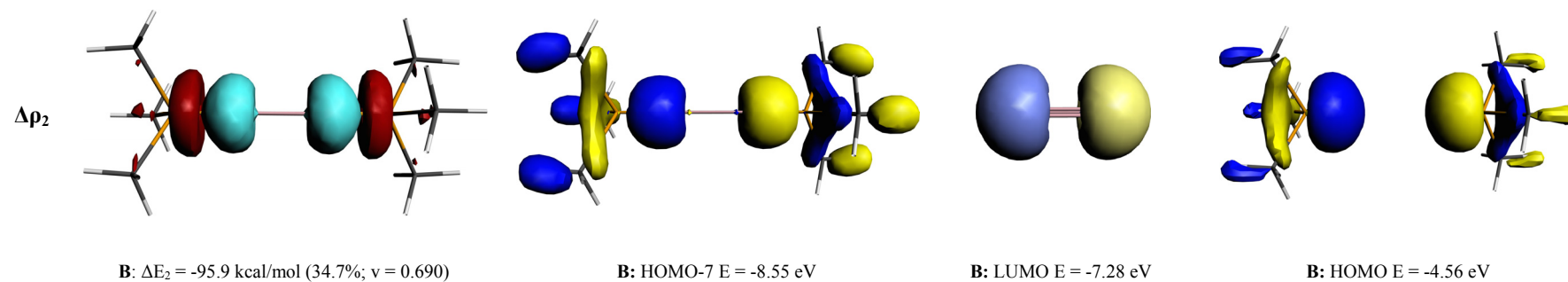
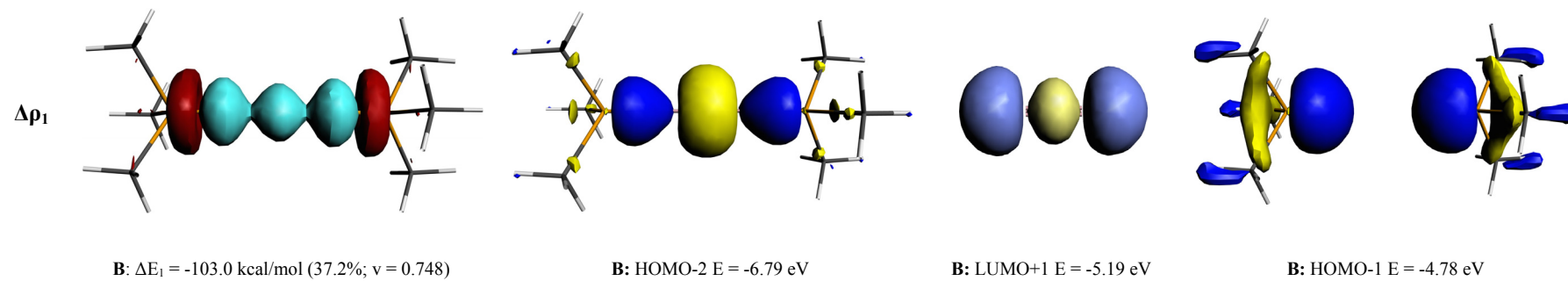


Abbildung 30: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5Al_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und (E₂H₂)-Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.



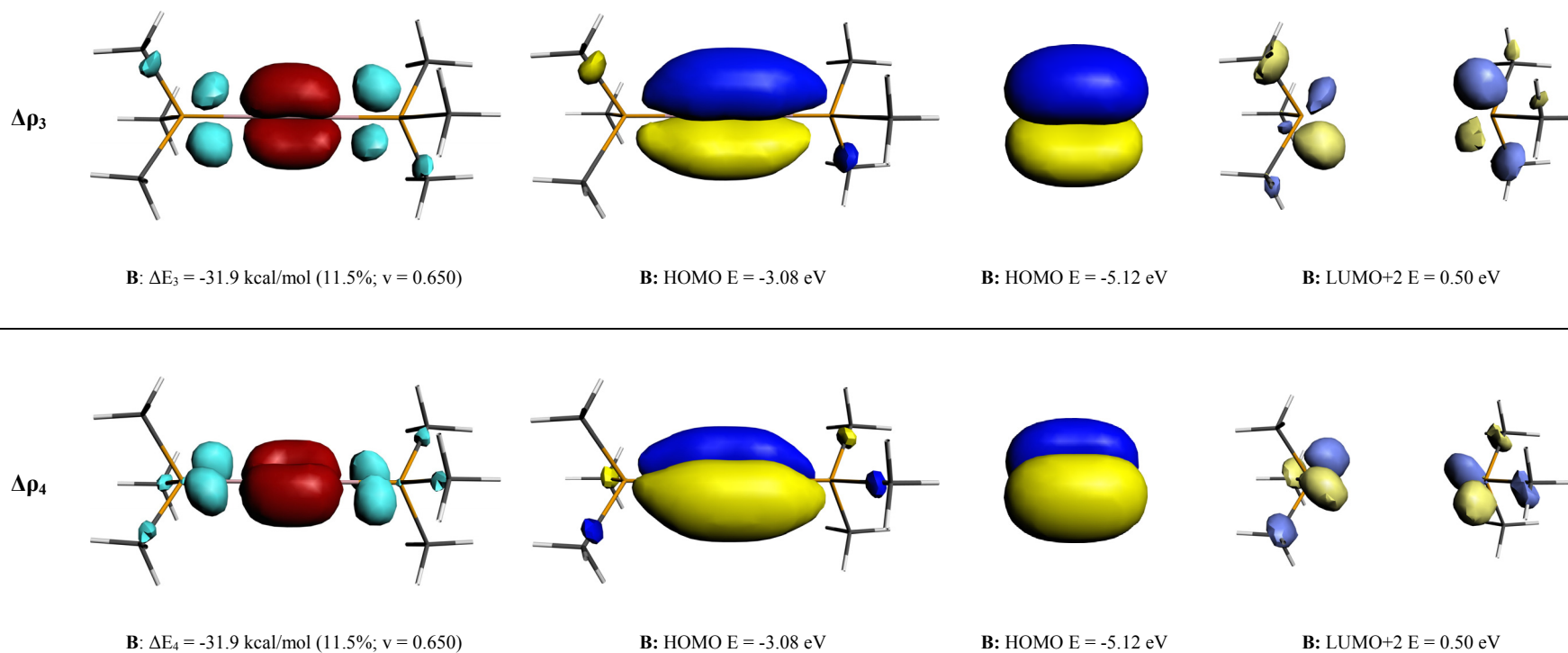


Abbildung 31: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6B_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und (B₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Für $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2)]$ (**6E_PMe₃**) sind sogar drei verschiedene Bindungsmodi bzw. drei verschiedene Referenzzustände der E_2 -Einheit zu finden. Analog zu **6B_NHC** ist der Referenzzustand von B_2 im Phosphinkomplex $^1\Sigma_g^+$. Wie bereits beim NHC-Analogen resultiert die hohe intrinsische Wechselwirkungsenergie aus der im Vergleich zu $[(\text{L})_2(\text{B}_2\text{H}_4)]$ und $[(\text{L})_2(\text{B}_2\text{H}_2)]$ deutlich gesunkenen Pauli-Repulsion. Des Weiteren steigt der Orbitalterm ΔE_{orb} im Phosphinkomplex signifikant stärker an als in **6B_NHC** und macht 64.7% der attraktiven Wechselwirkungen (55.5% bei $\text{L} = \text{NHC}$) aus.

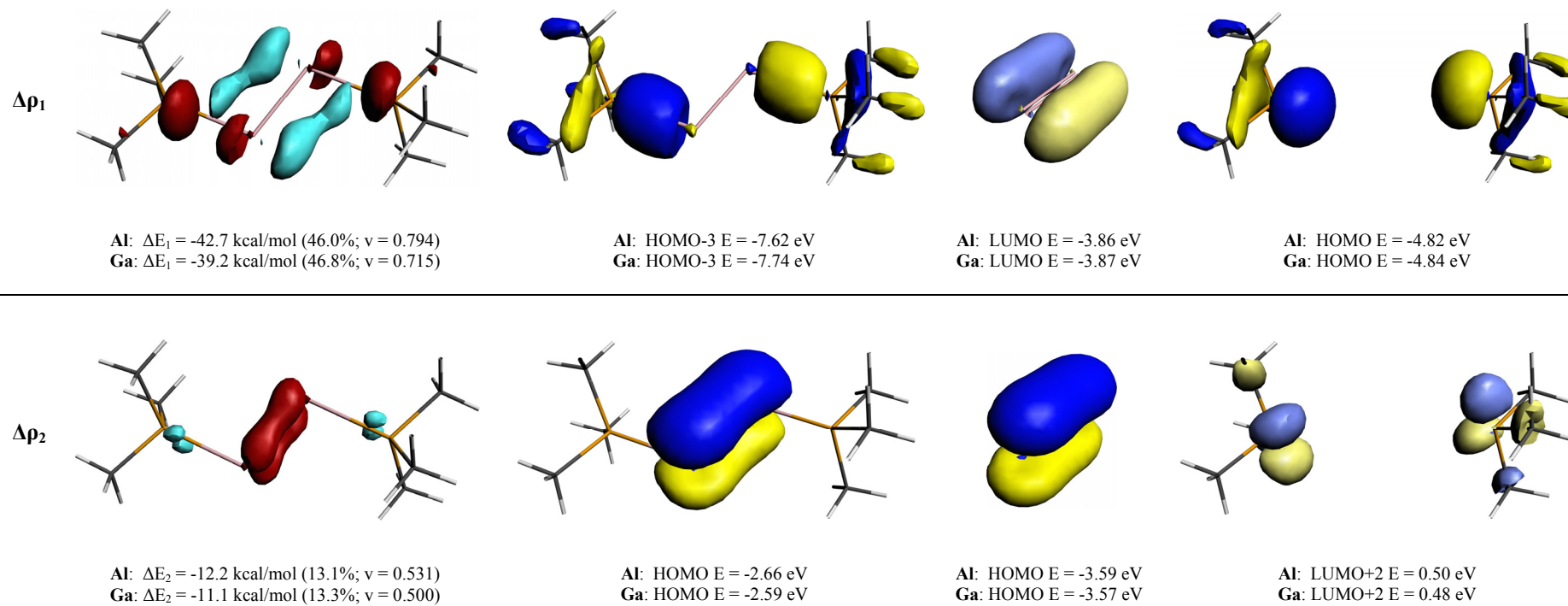
Die σ -Donierungen $(\text{PMe}_3) \rightarrow (\text{B}_2) \leftarrow (\text{PMe}_3)$ machen auch hier den Hauptanteil des Orbitalterms aus und liegen sowohl in der verschobenen Elektronendichte ($v = 0.748$ und $v = 0.690$) als auch im prozentualen energetischen Anteil höher als in $[(\text{NHC})_2(\text{B}_2)]$. Die Donierung (Abbildung 31) erfolgt einerseits vom $(+)/(+)$ -HOMO-1 des Liganden in das $2\sigma_g^+$ -LUMO+1 von B_2 und andererseits vom $(+)/(-)$ -HOMO von PMe_3 in das $1\sigma_g^+$ -LUMO der B_2 -Einheit. Die durch die Deformationsdichte $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$ dargestellte $(\text{PMe}_3) \leftarrow (\text{B}_2) \rightarrow (\text{PMe}_3)$ π -Rückdonierung erfolgt aus den entarteten π -HOMOs des B_2 in die entarteten LUMO+2 und resultiert in den entarteten HOMOs des **6B_PMe₃**, die zwei π -Bindungen entsprechen. Die zugehörigen Energiebeiträge ΔE_3 und ΔE_4 sind geringer als in **6B_NHC** und unterscheiden sich qualitativ. Bei den NHC-Komplexen findet die Rückdonierung beide Male in die zur Carbenringebene senkrechten π -Orbitale statt, deren Vorzeichen im LUMO+2 und LUMO+3 unterschiedlich sind. Bei **6B_PMe₃** handelt es sich um zueinander orthogonal stehende Akzeptororbitale (LUMO+2) der Phosphin-Liganden. Entsprechende Orbitale, die in der Ringebene liegen, gibt es auch bei den NHC-Liganden, jedoch liegen sie energetisch zu hoch, um signifikant an der Bindungsbildung beteiligt zu sein.

Die intrinsischen Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} ändern sich nach Dehydrierung zu $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2)]$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) kaum, die repulsiven und attraktiven Energiebeiträge sinken in gleicher Größenordnung leicht ab. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsmodi der $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ ist es nicht möglich, die Entwicklung der Wechselwirkungsenergien bei Dehydrierung für die beiden Ligandensysteme zu vergleichen.

In der EDA wurden die E_2 -Fragmente der Verbindungen **6E_PMe₃** für $\text{E} = \text{Al}$ und Ga im $(1)^1\Delta_g$ -Referenzzustand berechnet, bei dem neben den beiden 1σ -Orbitalen ein Orbital $1\pi_u$ mit zwei Elektronen besetzt ist. Die resultierenden Deformationsdichten und die zugehörigen Molekül- und Fragmentorbitale sind in Abbildung 32 repräsentativ für **6Al_PMe₃** gezeigt. Die Situation stellt sich ähnlich wie bereits bei den Verbindungen **6E_NHC** dar. Die π -Rückbindung

$(\text{PMe}_3) \leftarrow (\text{E}_2) \rightarrow (\text{PMe}_3)$ in $\Delta\rho_2$ trägt nur zu etwa 13% zur Orbitalenergie bei. Sie entspricht der Rückdonierung aus dem HOMO des E_2 in das LUMO+2 der PMe_3 -Liganden. Das resultierende Molekül-HOMO hat die Form einer E–E- π -Bindung. Die Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ zeigt $(\text{PMe}_3) \rightarrow (\text{E}_2) \leftarrow (\text{PMe}_3)$ σ -(+)/(–)-Donierung des Liganden-HOMOs in das π -LUMO der E_2 -Einheit gemischt mit Beiträgen des HOMO–1 von E_2 , welches dem in der E_2 -Ebene liegenden π -Orbital mit Lokalisierung an E entspricht und ebenfalls Elektronendichte liefert, die bei der Bindungsbildung verschoben wird. Die zugehörigen Eigenwerte v sind mit 0.715 und 0.794 aber deutlich kleiner als in den NHC-Komplexen. Gleichzeitig ist im Gegensatz zu den Carbenverbindungen in **6E_PMe₃** ein signifikanter Beitrag der π -Rückdonierung aus dem eben beschriebenen E_2 -HOMO–1 in $\Delta\rho_4$ vorhanden. Diese $(\text{PMe}_3) \leftarrow (\text{E}_2) \rightarrow (\text{PMe}_3)$ Donierung geschieht in das zum PMe_3 -LUMO+2 orthogonalen π -Akzeptororbital LUMO+3. Die Zugänglichkeit dieser orthogonalen π -Akzeptororbitale in den Phosphinliganden scheint also die Bildung des Molekül-HOMO–1 mit lokalisierter Elektronendichte an E zu stabilisieren, sofern das Mittelfragment zu einer Rückdonierung in diese Orbitale in der Lage ist.

Auch bei den Phosphinliganden liefert die σ -(+)/(+)-Donierung des HOMO–1 von PMe_3 prozentual einen etwas höheren Beitrag zu ΔE_{orb} als in den vergleichbaren NHC-Komplexen. Die Donierung geschieht in das $2\sigma_g^+$ -LUMO von E_2 und ergibt das Molekül-HOMO–2, welches einer E–E- σ -Bindung entspricht. Des Weiteren kann das Liganden-HOMO–1 auch noch in das LUMO+2 von E_2 , welches dem in der Spiegelebene liegenden Orbital $1\pi_g$ entspricht, donieren.



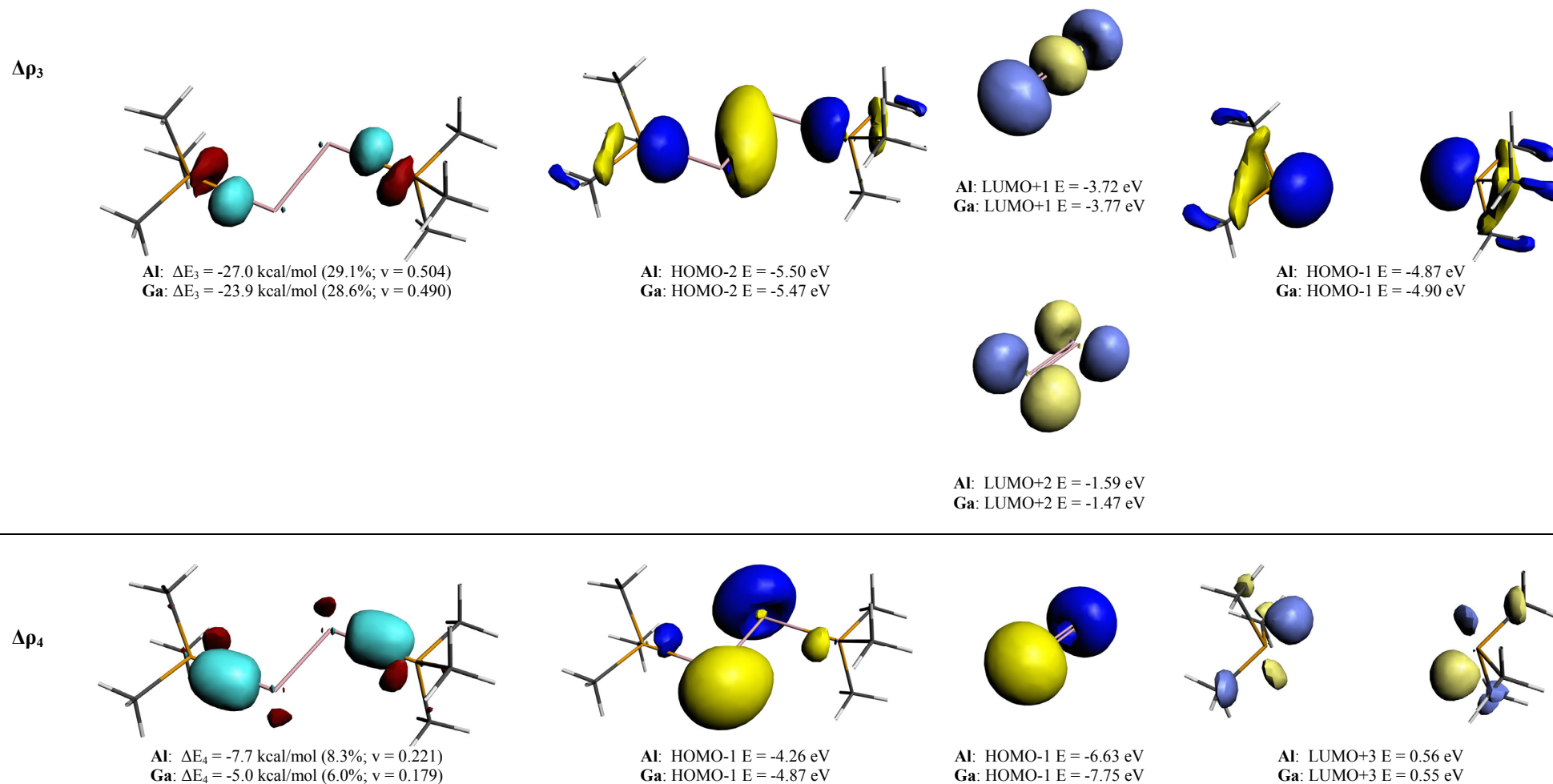


Abbildung 32: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6Al_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und (E₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Den kleinsten Wert ΔE_{int} der Donor-Akzeptorbindung ist im Komplex $[(\text{PMe}_3)_2(\text{In}_2)]$ zu beobachten. Dort liegt mit 2.823 Å ein großer In–P-Abstand vor und sowohl die Pauli-Repulsion als auch die attraktiven Energiebeiträge ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} sind sehr gering. Wie in allen Indium-Komplexen dominiert der elektrostatische Anteil der attraktiven Beiträge mit über 60%. In **6In_PMe₃** liegt für In₂ ein anderer Referenzzustand als in den vorangegangenen Komplexen vor. Es handelt sich um den in Abbildung 17 gezeigten $(2)^1\Sigma_g^+$ -Zustand, bei dem beide $1\pi_u$ -Orbitale vakant sind und das $2\sigma_g^+$ -Orbital besetzt ist. Letztes Orbital stellt das HOMO von In₂ dar und liegt energetisch über den zweifach entarteten LUMOs. Es doniert in das π -LUMO+4 des Liganden und resultiert im HOMO des Gesamtkomplexes, der einer E–E- σ -Bindung entspricht. Diese $(\text{PMe}_3)\leftarrow(\text{In}_2)\rightarrow(\text{PMe}_3)$ -Rückdonierung liefert mit 20.6% zwar einen geringeren Energiebeitrag zum Orbitalterm als die σ -donierenden Anteile, aber quantitativ wird hier mit $v = 0.636$ am meisten Elektronendichte verschoben. Abbildung 33 zeigt die zugehörigen Deformationsdichten, Molekül- und Fragmentorbitale von **6In_PMe₃**. Die σ -(+)/(–)-Donierung des PMe₃-HOMOs in das $1\pi_u$ -LUMO der In₂-Einheit und die σ -(+)/(+)-Donierung des Liganden-HOMO–1 in das $1\pi_u'$ -LUMO+2 von In₂ tragen zusammen zu 66.7% zum Orbitalterm der Donor-Akzeptorbindung bei. Die resultierenden Molekülorbitale HOMO und HOMO–1 zeigen bezüglich der E–E-Bindung den Charakter freier Elektronenpaare.

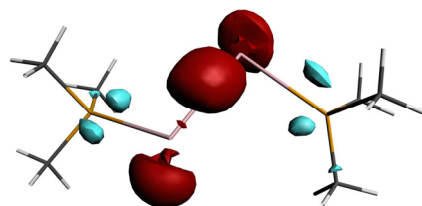
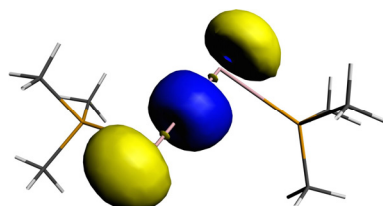
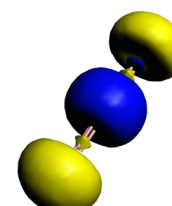
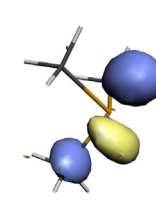
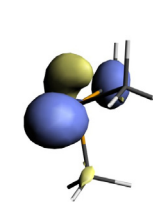
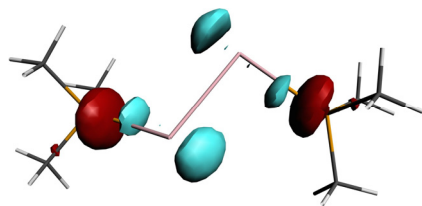
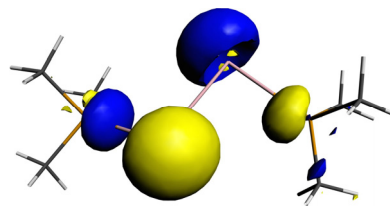
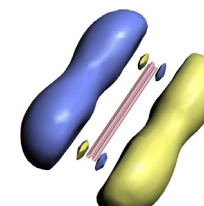
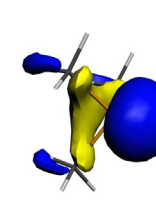
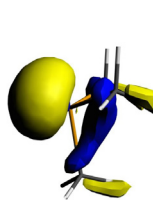
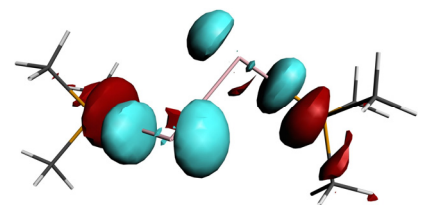
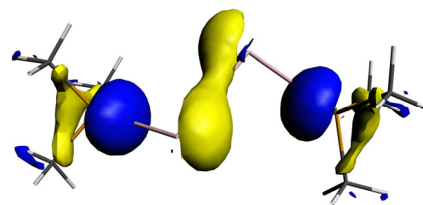
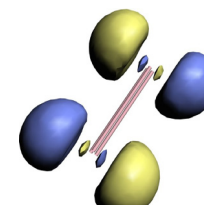
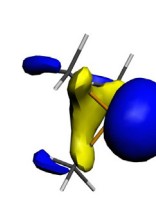
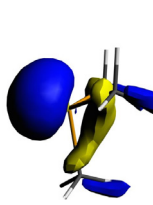
$\Delta\rho_1$ In: $\Delta E_1 = -9.9$ kcal/mol (20.6%; $v = 0.636$)In: HOMO $E = -2.43$ eVIn: HOMO $E = -3.01$ eVIn: LUMO+4 $E = 0.53$ eV $\Delta\rho_2$ In: $\Delta E_2 = -18.0$ kcal/mol (37.5%; $v = 0.498$)In: HOMO-1 $E = -5.09$ eVIn: LUMO $E = -3.07$ eVIn: HOMO $E = -5.00$ eV $\Delta\rho_3$ In: $\Delta E_3 = -14.0$ kcal/mol (29.2%; $v = 0.417$)In: HOMO-2 $E = -5.39$ eVIn: LUMO+2 $E = -1.78$ eVIn: HOMO-1 $E = -5.04$ eV

Abbildung 33: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6In_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und (In₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho_3$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

5.2.2.2.2 NBO-Analyse

In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die durch NBO-Analyse ermittelten Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der wichtigsten Bindungen und Partialladungen der PMe_3 -Komplexe aufgelistet.

Tabelle 10: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der E-E-, E-H-, E-P- und P-C-Bindungen von **1E_PMe₃** und **4E_PMe₃** bis **6E_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	E-E	E-H	E-P	P-C
PMe₃	-	-	-	0.96
1B_PMe₃	-	0.96	1.00	0.93
1Al_PMe₃	-	0.85	0.56	0.96
1Ga_PMe₃	-	0.90	0.61	0.95
1In_PMe₃	-	0.87	0.54	0.96
4B_PMe₃	0.93	0.94	1.01	0.91 – 0.92
4Al_PMe₃	0.91	0.85	0.60	0.94 – 0.95
4Ga_PMe₃	0.92	0.88	0.64	0.94 – 0.95
4In_PMe₃	0.89	0.86	0.56	0.95
5B_PMe₃	1.70	0.95	1.04	0.89 – 0.93
5Al_PMe₃	1.58	0.82	0.61	0.92 – 0.95
5Ga_PMe₃	1.49	0.84	0.61	0.93 – 0.94
5In_PMe₃	1.16	0.77	0.46	0.94 – 0.95
6B_PMe₃	2.41	-	1.15	0.89
6Al_PMe₃	2.09	-	0.59	0.92 – 0.94
6Ga_PMe₃	1.94	-	0.60	0.92 – 0.94
6In_PMe₃	0.85	-	0.44	0.91 – 0.96

Die Ladungen der Wasserstoffatome und die Bindungsindizes der E–H-Bindungen unterscheiden sich kaum von denen der NHC-Komplexe. Die Hydridbindungen werden also von den unterschiedlichen Liganden nicht merklich beeinflusst. Bei der B–H-Bindung ist auch hier die Polarität umgekehrt und sie ist protisch. Die Trends in Ladungen und Bindungsindizes sind analog zu den Elektronegativitäten $\text{B} > \text{Ga} > \text{In} > \text{Al}$. Der in **5In_PMe₃** gefundene Bindungsindex der In–H-Bindung entspricht mit 0.77 dem in **5In_NHC** gefundenen. Da sich diese Werte für **5Al_PMe₃** und **5Ga_PMe₃** aber kaum von denen der NHC-Komplexe unterscheiden und in beiden Phosphinkomplexen der gleiche Bindungsmodus wie in der Indium-Verbindung vorliegt, ist der Bindungsmodus nicht der Grund für den starken Abfall des WBI für $\text{E} = \text{In}$.

Auch für die PMe_3 -Komplexe wird in allen Fällen Ladungsdonierung von den Liganden zum Zentralfragment beobachtet. Die negativen Ladungen der E_mH_n -Einheiten sind für die Komplexe von $\text{E} = \text{Al} - \text{In}$ im Vergleich zu den NHC-Komplexen nur wenig größer, für die Bor-Komplexe steigen sie aber enorm bis auf das Zwei- und Dreifache in $[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2)]$. Im Fall von **5Al_PMe₃** und **5Ga_PMe₃**, wo sich der Bindungsmodus im Vergleich zu den NHC-Komplexen

unterscheidet, ist der Unterschied zwischen den Ligandensystemen ebenfalls signifikant größer als in den übrigen Komplexen. Im Fall von **6In_PMe₃** kommt es zwar auch zu einer Änderung des Bindungsmodus, aber die In₂-Einheit in [(PMe₃)₂(In₂)] hat nur eine geringfügig höhere Ladung als ihr NHC-Analogon. Prinzipiell donieren die PMe₃-Liganden also mehr Ladung in die E_mH_n-Einheit als die NHC-Liganden. In den vergangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass NHC in diesen Komplexen ein besserer σ -Donor und π -Akzeptor ist. Es ergibt sich nun trotz der schwächeren σ -Donorstärke eine höhere donierte Ladung für die Phosphinliganden. Dies weist auf eine vergleichsweise größere π -Rückbindungsstärke und damit bessere π -Akzeptorfähigkeit von NHC hin, die in vergangenen Arbeiten an Übergangsmetallkomplexen als deutlich schwächer beschrieben wurde^[129].

Bor ist in der Gruppe 13 das elektronegativste Element. Dies in Kombination mit seinem kleinem Atomradius scheint für die PMe₃-Ladungsdonierung besonders günstig zu sein und führt zu einer sehr polaren Donor-Akzeptorbindung. Anders als in den NHC-Komplexen, in denen stellenweise sogar eine Ladungserniedrigung am koordinierenden C^{NHC} vorgefunden werden konnte, kommt es beim Phosphoratom des PMe₃-Liganden in allen Fällen zu einer höheren positiven Ladung von bis zu 1.39 e im Vergleich zu 0.73 e in freiem PMe₃. Eine vergleichbare Ladungsdonierung wie von den Stickstoffatomen im NHC findet von den Nachbaratomen des Phosphors nicht statt.

Tabelle 11: NBO-Ladungen der (E_mH_n)-Einheit (m = 1, 2; n: 4, 3, 2, 0), des Gruppe 13-Atoms E, des Wasserstoffatoms und des Ligandenphosphors von **1E_PMe₃** und **4E_PMe₃** bis **6E_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau. Alle Ladungen in e.

	(E _m H _n)	E	H	P
PMe₃	-	-	-	0.73
1B_PMe₃	-0.70	-0.80	0.03	1.35
1Al_PMe₃	-0.32	0.66	-0.33	0.92
1Ga_PMe₃	-0.36	0.34	-0.23	0.97
1In_PMe₃	-0.33	0.46	-0.26	0.94
4B_PMe₃	-1.42	-0.77	0.03	1.39
4Al_PMe₃	-0.64	0.33	-0.32	0.94
4Ga_PMe₃	-0.72	0.11	-0.23	1.00
4In_PMe₃	-0.67	0.19	-0.26	0.96
5B_PMe₃	-1.26	-0.63	0.00	1.31
5Al_PMe₃	-0.52	0.09	-0.34	0.90
5Ga_PMe₃	-0.58	-0.02	-0.27	0.94
5In_PMe₃	-0.47	0.12	-0.36	0.89
6B_PMe₃	-1.10	-0.55	-	1.21
6Al_PMe₃	-0.36	-0.18	-	0.84
6Ga_PMe₃	-0.43	-0.22	-	0.88
6In_PMe₃	-0.17	-0.09	-	0.79

Der Wiberg-Bindungsindex scheint von den auftretenden Ladungsunterschieden nicht betroffen zu sein. Für die E–P-Bindung ergeben sich sehr ähnliche Werte wie für die E–C^{NHC}-Bindung. Dies war aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Liganden nicht zu erwarten. Lediglich dort, wo sich der Bindungsmodus ändert (**5Al_PMe₃**, **5Ga_PMe₃** und **6In_PMe₃**) ist eine Verringerung zu beobachten. Eine stärkere Lokalisierung von Elektronendichte an den Atomen E führt also zur Reduktion der Bindungsordnung. Es sei erwähnt, dass für die Indium-Komplexe [(PMe₃)₂(In₂H₂)] und [(PMe₃)₂(In₂)] der Bindungsindex unter 0.5 sinkt. Bereits in den vorangegangenen Analysen zeigte sich, dass diese In–P-Donor-Akzeptorbindungen einen recht langen Bindungsabstand und eine schwache Bindungsstärke (ΔE_{int} aus der EDA) aufweisen.

Entsprechend der großen Mengen donierter Ladung sind auch die Ladungen an E bei den Phosphinkomplexen niedriger. Die formalen Oxidationsstufen von +3 für [(PMe₃)(EH₃)], +2 für [(PMe₃)₂(E₂H₄)], +1 für [(PMe₃)₂(E₂H₂)] und 0 für [(PMe₃)₂(E₂)] sind aber noch als Trend für E = Al – In zu erkennen. Wie bei den NHC-Komplexen wird die Ladung an Bor bei höherer Wasserstoffsubstitution negativer.

Bereits die E–E-Bindungslängen zeigten kürzere Abstände für die meisten der Phosphinkomplexe im Vergleich mit den NHC-Verbindungen. Auch die E–E-Bindungsindizes sind für alle Phosphinkomplexe (außer **6In_PMe₃**) signifikant größer als bei den NHC-Analoga. Es fällt auf, dass die Bindungsindizes sowohl von den E–H- als auch der E–L-Bindungen für beiden Ligandensysteme nahezu gleich sind und auch wenig Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad zeigen. Es erscheint als hätte der Einsatz der beiden verschiedenen Ligandensysteme hauptsächlich Auswirkungen auf den Charakter der E–E-Bindung. Des Weiteren stimmen die E–E-WBI für die Phosphinverbindungen besser mit den in den Grenzorbitalen beobachteten Bindungsverhältnissen überein. Für die E–E-Einfachbindung, die im HOMO von [(PMe₃)₂(E₂H₄)] (Abbildung 28) gesehen wurde, liegt der WBI zwischen 0.89 und 0.94 und damit nur knapp unter 1. Anders als bei den NHC-Komplexen ist der WBI für die B–B-Bindung in **4B_PMe₃** größer als für die übrigen **4E_PMe₃**. Bor scheint besonders von der starken negativen Ladungsdonierung zu profitieren. Mit einem Bindungsindex von 1.70 liegt **5B_PMe₃** bereits im Bereich einer Zweifachbindung. Dies entspricht der in den Grenzorbitalen gesehenen σ - (HOMO–1) und π -Bindung (HOMO, Abbildung 29). Bei Veränderung des Bindungsmodus in **5E_PMe₃** für die Aluminium- bis Indium-Komplexe sinkt der Bindungsindex stetig ab. Dort wurde neben der σ -Bindung im HOMO–1 ein π -HOMO mit Lokalisation von Elektronendichte an E beobachtet (Abbildung 30). Der in **6B_PMe₃** gefundene WBI von 2.41 spiegelt die Dreifachbindung deutlich

besser wider als die 2.07 des NHC-Komplexes. Für $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2)]$ von $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ergeben sich mit 2.09 und 1.94 Bindungsindizes, die teilweise schon über eine Zweifachbindung hinausgehen. Sie setzten sich aus der σ -Bindung (HOMO-2) zusammen, einer π -Bindung (HOMO) und Anteilen aus dem an E lokalisiertem HOMO-1 (Abbildung 32). Ebenfalls gut repräsentiert ist die Situation in **6In_PMe₃**, bei der der WBI von 0.85 auf eine Einfachbindung hinweist. Neben dem HOMO der σ -Bindung in Abbildung 33 haben die HOMO-1 und HOMO-2 eher an E lokalisierte Elektronendichte und damit den Charakter freier Elektronenpaare statt weiterer π -Bindungen.

Um die elektronische Struktur der Phosphinkomplexe weiter zu untersuchen, wurde auf Grundlage der bisher erhaltenen Hinweise auf den Charakter der E-E- und E-P-Bindungen die Lewis-Struktur mittels NBO analysiert. Zunächst wurde mit Standardparametern der NBO gerechnet und später in den Fällen, in denen die resultierende Lewis-Struktur von den zuvor erhaltenen Hinweisen abwich, testweise mit vorgegebener Lewis-Struktur. Die Ergebnisse, die geringere Restdichte aufweisen, sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Auch die E-P-Bindung ist in Richtung des Liganden polarisiert. Die Polarisierung verhält sich für die Komplexe mit $\text{E} = \text{Al} - \text{In}$ ähnlich stark wie bei den NHC-Komplexen ($>80\%$ an P), bei den Bor-Komplexen ist sie jedoch geringer. Auch hier zeigt sich eine Tendenz zur kovalenten Bindung für die Ligandenbindung zu Bor. Die Hybridisierung an P hat einen hohen p-Anteil und ist mit sp^2 bis sp^3 zu beschreiben. Der PMe_3 -Ligand ist zu drei Substituenten CH_3 gebunden, während das Carben-Kohlenstoffatom in NHC nur mit zwei Stickstoffatomen verbunden ist. Das Heteroatom E weist in der E-P-Bindung einen hohen p-Anteil auf, der für die Indium-Komplexe bei sinkendem Hydrierungsgrad steigt und Werte über 90% erreicht. Die B-P-Bindung in $[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2)]$ weicht von diesem Trend ab. Sie ist mit einem p-Anteil von 59.2% an B eher sp - bzw. sp^2 -hybridisiert. Für **6In_PMe₃** wird in der NBO-Analyse ohne Vorgabe einer Lewis-Struktur keine In-P-Bindung mehr gefunden. Berechnungen mit vorgegebener In-P-Bindung ergaben höhere Werte in der Restdichte und werden hier nicht diskutiert.

Die σ -E-E-Einfachbindungen in $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2\text{H}_4)]$ haben einen höheren s-Anteil an E als in den NHC-Komplexen. Die Hybridisierung der Heteroatome E liegt konstant zwischen sp^2 und sp^3 .

Tabelle 12: NBO Ergebnisse der E-E- und E-P-Bindungen **1E_PMe₃** und **4E_PMe₃** bis **6E_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	Orbital	Besetzung bindend	Besetzung antibindend	% (E)	% s(E)	% p(E)	% (P)	% s(P)	% p(P)
1B_PMe₃	B-P	1.97	0.02	39.9	20.8	78.9	60.1	34.7	65.2
1Al_PMe₃	Al-P	1.94	0.04	17.8	13.7	85.2	82.2	31.3	68.6
1Ga_PMe₃	Ga-P	1.94	0.04	19.9	12.5	87.1	80.2	31.4	68.6
1In_PMe₃	In-P	1.93	0.04	17.6	10.7	89.0	82.4	28.8	71.2
4B_PMe₃	B-B	1.89	0.01	50.0	30.4	69.5			
	B-P	1.96	0.03	41.3	20.5	79.3	58.7	36.4	63.5
4Al_PMe₃	Al-Al	1.89	0.01	50.0	30.3	69.4			
	Al-P	1.94	0.04	18.8	13.7	85.5	81.2	33.7	66.2
4Ga_PMe₃	Ga-Ga	1.89	0.02	50.0	31.2	68.7			
	Ga-P	1.94	0.04	20.9	12.4	87.3	79.1	33.4	66.6
4In_PMe₃	In-In	1.88	0.04	50.0	30.2	69.8			
	In-P	1.93	0.04	18.6	11.1	88.7	81.4	30.0	70.0
5B_PMe₃	B-B	1.94	0.01	50.0	42.5	57.5			
	B-B	1.72	0.01	50.0	0.0	99.8			
5Al_PMe₃	B-P	1.97	0.03	39.8	24.4	75.3	60.2	37.4	62.5
	Al-Al	1.86	0.06	50.0	39.2	60.3			
	Al-Al	1.77	0.06	50.0	11.7	88.0			
	Al-P	1.94	0.05	18.1	15.8	83.2	81.9	34.3	65.6
5Ga_PMe₃	Ga-Ga	1.82	0.09	50.0	38.5	61.4			
	Ga-Ga	1.76	0.09	50.0	15.6	84.3			
	Ga-P	1.93	0.05	19.1	13.0	86.7	80.9	33.3	66.7
5In_PMe₃	In-In	1.68	0.19	50.0	36.0	63.9			
	In-In	1.68	0.19	50.0	22.5	77.5			
	In-P	1.92	0.06	14.3	9.1	90.6	85.7	29.4	70.6
6B_PMe₃	B-B	1.98	0.01	50.0	59.3	40.7			
	B-B	1.71	0.01	50.0	0.0	100.0			
	B-B	1.71	0.01	50.0	0.0	100.0			
	B-P	1.98	0.03	41.2	40.7	59.2	58.8	36.4	63.2
6Al_PMe₃	Al-Al	1.76	0.14	50.0	50.7	48.9			
	Al-Al	1.75	0.16	50.0	29.9	70.0			
	Al-Al	1.75	0.00	50.0	0.0	99.8			
	Al-P	1.94	0.08	16.8	19.6	79.4	83.2	33.9	66.0
6Ga_PMe₃	Ga-Ga	1.69	0.20	50.0	49.5	50.4			
	Ga-Ga	1.70	0.21	50.0	32.9	67.0			
	Ga-Ga	1.77	0.00	50.0	0.0	99.9			
	Ga-P	1.93	0.10	17.9	18.0	81.7	82.1	32.3	67.7
6In_PMe₃	In-In	1.77	0.0	50.0	4.3	95.6			
	In	1.95			94.5	5.4			
	In	0.22			1.9	97.7			
	In	0.03			0.0	100.0			
	P	1.76						50.8	49.2

Für beide Bindungsmodi in **5E_PMe₃** ergibt sich in der NBO-Analyse eine Zweifachbindung zwischen beiden Atomen E. Vorgegebene Lewis-Strukturen mit einer Einfachbindung und freien Elektronenpaaren an E ergaben höhere Restdichten. Die erste Bindung weist in der Hybridisierung der E-Atome sehr ähnliche Werte wie bei den NHC-Verbindungen auf. Sie befindet sich zwischen sp und sp^2 mit zu schwereren E ansteigendem p-Anteil und kann als σ -Bindung angesehen werden. Nur der C_s -symmetrische Komplex **5B_PMe₃** mit trigonal planar koordiniertem B hat in

der zweiten Bindung einen p-Anteil von nahe 100%, also eine π -Bindung. Bei Änderung des Bindungsmodus und zu schwereren E hin zeigen die Komplexe mit pyramidalen Koordination an E steigenden s-Anteil an E in dieser π -Bindung. Die Lokalisierung der Elektronendichte an E im HOMO dieser Komplexe steigt somit zu schwereren E hin an.

Analog zu den NHC-Komplexen ergab die NBO-Analyse der Verbindungen **6E_PMe₃** für E = B – Ga eine geringere Restdichte, wenn drei E–E-Bindungen berücksichtigt wurden. Dabei zeigt die erste B–B-Bindung in [(PMe₃)₂(B₂)] sp-Hybridisierung an B, während die beiden anderen Bindungen zu 100% p-Anteil haben und damit π -Bindungen entsprechen. Zu schwereren E steigt der p-Anteil der σ -Bindung und der s-Anteil einer der π -Bindungen. Dieser Trend ist stärker ausgeprägt als in den NHC-Komplexen, der s-Anteil an E ist also in den E–E- π -Bindungen der Phosphinkomplexe größer. Die Bindungssituation für **6Al_PMe₃** und **6Ga_PMe₃** mit einer σ -Bindung (HOMO–2), einer π -Bindung (HOMO) und einem Orbital mit Lokalisierung der Elektronendichte an E (HOMO–1 in Abbildung 31) wird durch die NBO-Analyse gut wiedergegeben.

Für **6In_PMe₃** wurden verschiedene Lewis-Strukturen in der NBO-Analyse getestet. Die geringste Restdichte wurde mit den Standardparametern der NBO erhalten und entspricht einer In–In-Einfachbindung, drei freien Elektronenpaaren am Indium, von denen zwei aber nur sehr kleine Besetzungszahlen aufweisen, und einem freien Elektronenpaar an P. Eine In–P-Bindung wird nicht berücksichtigt. Bereits in der EDA und bei der Analyse der Geometrien konnte die Schwäche dieser Donor-Akzeptorbindung beobachtet werden. Die In–In-Bindung hat an In einen p-Anteil von 95.6% und entspricht der in Abbildung 33 gezeigten σ -Einfachbindung (HOMO), die an In bereits optisch eindeutig p-Charakter aufweist. Nur eines der in der NBO-Analyse berechneten Orbitale freier Elektronenpaare weist eine signifikante Besetzung von 1.95 auf. Es hat an Indium 94.5% s-Anteil und spricht für je ein freies Elektronenpaar an jedem Indium-Atom.

5.2.2.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung

Zur weiteren Untersuchung der E–E-Bindung der Phosphinkomplexe wurden EDA-NOCV-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurden die Komplexe entlang der E–E-Bindung in zwei äquivalente Molekülfragmente geteilt. Die erhaltenen Verbindungen verfügen über ungepaarte Elektronen, daher werden in der EDA-NOCV entsprechend α - und β -Elektronendichten erhalten, deren äquivalente Energiebeiträge ΔE aufsummiert wurden. Die Fragmente [(PMe₃)(EH₂)] wurden im Dublett-Zustand berechnet, die Fragmente [(PMe₃)(EH)] als Triplett, die [(PMe₃)(E)] von

E = B – Ga als Quartett und [(PMe₃)(In)] als Dublett. Letztere Verbindung wurde in der EDA-NOCV nicht mit seiner Gleichgewichtsgeometrie berechnet. Aus technischen Gründen war es nötig, die einzelnen Fragmente in C_s-Symmetrie zu berechnen und zu diesem Zweck wurde die Geometrie entsprechend minimal verzerrt. Tabelle 13 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 13: EDA-NOCV-Ergebnisse der E-E-Bindung von **4E_PMe₃** bis **6E_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(EH₂)] und [(NHC)(In)] im Dublett-Zustand, die [(PMe₃)(EH)] im Triplett-Zustand und die [(NHC)(E)] (E = B - Ga) im Quartett-Zustand. Alle Werte in kcal/mol (für **6In_PMe₃** aus Singlepointrechnungen bearbeiteter Geometrien).

	4E_PMe₃	5E_PMe₃	6E_PMe₃
E = B	D	T	Q
ΔE_{int}	-86.1	-131.3	-166.7
ΔE_{Pauli}	142.6	166.1	127.5
ΔE_{elstat}	-113.9 (49.8%)	-142.2 (47.8%)	-117.1 (39.8%)
ΔE_{orb}	-114.9 (50.2%)	-155.2 (52.2%)	-177.2 (60.2%)
E = Al	D	T	Q
ΔE_{int}	-57.5	-82.7	-121.1
ΔE_{Pauli}	72.3	85.9	98.9
ΔE_{elstat}	-75.3 (58.0%)	-90.4 (53.6%)	-106.2 (48.3%)
ΔE_{orb}	-54.6 (42.0%)	-78.2 (46.4%)	-113.7 (51.7%)
E = Ga	D	T	Q
ΔE_{int}	-61.3	-97.8	-149.8
ΔE_{Pauli}	118.4	138.0	163.9
ΔE_{elstat}	-113.3 (63.1%)	-131.2 (55.6%)	-149.4 (47.6%)
ΔE_{orb}	-66.4 (36.9%)	-104.6 (44.4%)	-164.2 (52.4%)
E = In	D	T	D
ΔE_{int}	-54.2	-97.1	-23.6
ΔE_{Pauli}	106.7	111.1	75.6
ΔE_{elstat}	-108.3 (67.3%)	-115.3 (55.4%)	-62.9 (64.4%)
ΔE_{orb}	-52.7 (32.7%)	-92.9 (44.6%)	-36.3 (36.6%)

Alle Phosphinkomplexe außer [(PMe₃)(In₂)] haben eine größere intrinsische Wechselwirkungsenergie und damit eine stärkere E–E-Bindung als ihre NHC-Analoga. Auch hier sind die E–E-Bindungen der Bor-Verbindungen stärker als die der anderen Komplexe. Dieser Fund korreliert gut mit den Wiberg-Bindungsindizes.

Die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} steigt zu den weniger hydrierten Verbindungen an und verhält sich damit analog zu den Bindungsordnungen. Lediglich **6In_PMe₃**, bei dem nur eine Einfachbindung vorliegt, zeigt trotz Dehydrierung mit $\Delta E_{\text{int}} = -23.6$ kcal/mol eine sehr schwache E–E-Bindung. Die gleichen Trends ergeben sich für die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} und den elektrostatischen Term ΔE_{elstat} , außer bei der Dreifachbindung in **6B_PMe₃**, deren steigender Orbitalterm ΔE_{orb} zusammen mit der sinkenden Pauli-Repulsion zur hohen B–B-Bindungsstärke

beiträgt. Anders als bei den NHC-Verbindungen dominiert der Orbitalterm die attraktiven Wechselwirkungen in **6E_PMe₃** für E = B – Ga.

In Abbildung 34 ist repräsentativ für alle **4E_PMe₃** die Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ vom Aluminium-Komplex dargestellt. Analog zu den NHC-Verbindungen trägt die Bildung der σ -Einfachbindung aus den zur Bindung gerichteten Radikal-SOMOs mit σ -Symmetrie mit über 90% zum Orbitalterm ΔE_{orb} bei.

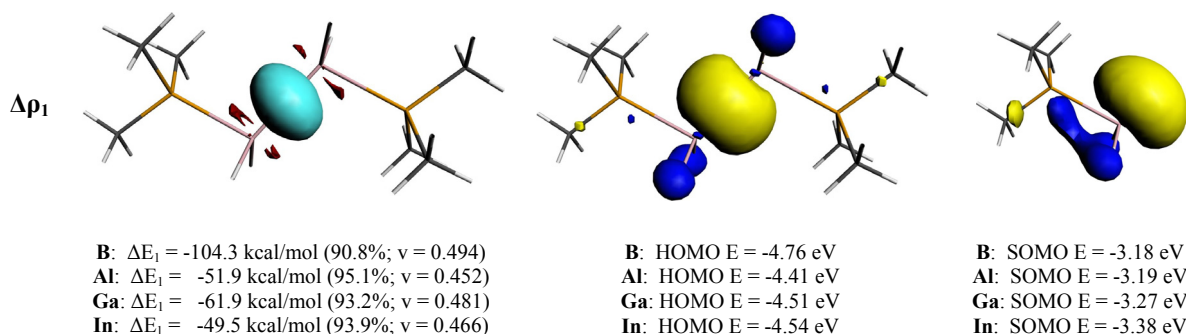


Abbildung 34: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **4Al_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(EH₂)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die quantitativ verschobene Elektronendichte ist kleiner als bei **4E_NHC** ($v < 0.5$), was auf eine geringere Beteiligung an der Bindungsbildung, die über das der ungepaarten Elektronen der Fragment-SOMOs hinausgeht, hinweist.

In Abbildung 35 sind die Deformationsdichten und die zugehörigen Molekül- und Fragmentorbitale des C_s -symmetrischen Komplexes **5B_PMe₃** gezeigt.

Der Anteil von ΔE_2 der σ -Bindungsbildung aus den zur Bindung gerichteten σ -SOMO–1 der Fragmente zum Orbitalterm ΔE_{orb} dominiert mit 69.4% und ist nur geringfügig kleiner als bei den NHC-Komplexen. Das resultierende HOMO–1 des Komplexes entspricht der B–B- σ -Bindung. Ebenso stimmt mit der Beobachtung der NHC-Komplexe überein, dass hier der Anteil an verschobener Elektronendichte für die π -Orbitale mit $v = 0.578$ zur Bildung der Molekül- π -Bindung (HOMO) gegenüber den σ -Orbitalen ($v = 0.431$) dominiert. Auch hier kommt es zu einer Beimischung des σ -SOMO–1 zur Bildung der π -Bindung im Molekül-HOMO. Aufgrund der eben beschriebenen Ausrichtung der Fragment-SOMO–1 zum entsprechenden Orbital am anderen Fragment ist die Wechselwirkung mit Orbitalen am anderen Fragment im Vergleich zum SOMO erleichtert, was vermutlich zur größeren energetischen Stabilisierung bei Bildung der σ -Bindung führt.

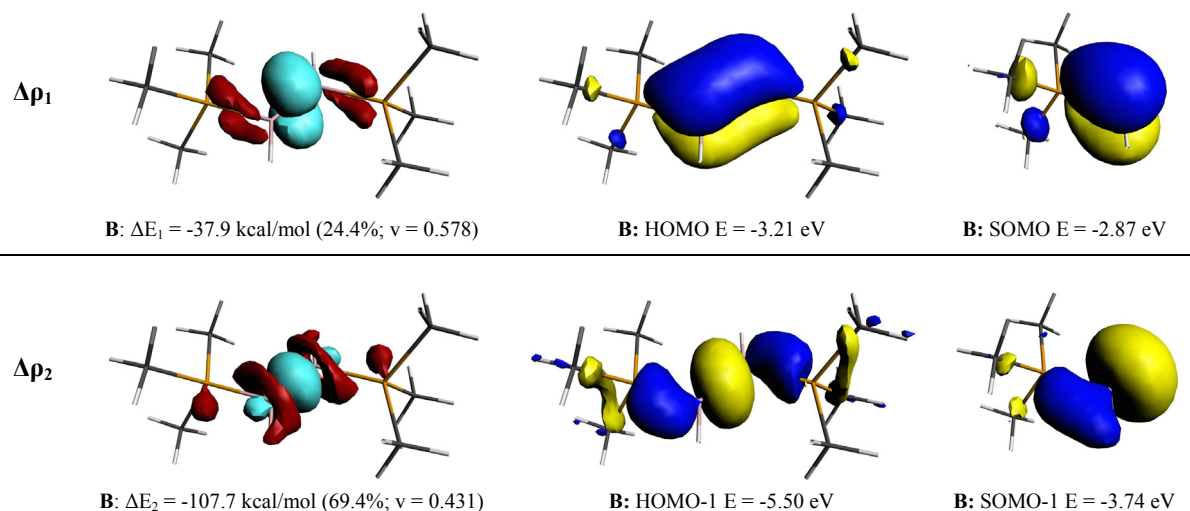


Abbildung 35: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **5B_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(BH)] im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Für **5E_PMe₃** der übrigen Verbindungen mit E = Al – In in C_1 -Symmetrie sind in Abbildung 36 exemplarisch von [(PMe₃)(Al₂H₂)] die relevanten Deformationsdichten, Molekül- und Fragmentorbitale dargestellt.

Die energetischen Beiträge zu ΔE_{orb} entsprechen qualitativ der Situation in **5In_NHC**. Die E–E-Bindungsbildung wird von der Bildung des Molekül-HOMOs, also den π -Beiträgen mit starker Lokalisierung an E, dominiert. Anders als bei den Komplexen, die kein π -Orbital mit Lokalisierung an E aufweisen, nimmt sowohl der prozentuale Anteil an ΔE_{orb} als auch die Größe der verschobenen Elektronendichte zu schwererem E hin zu. Dies geschieht auf Kosten der E–E- σ -Bindungsbildung, die für **5In_PMe₃** mit nur noch -14.1 kcal/mol (15.2% von ΔE_{orb}) und $v = 0.283$ beiträgt. Diese Beobachtung korreliert mit dem in der NBO-Analyse gefundenem steigenden s-Anteil in der π -Bindung zu schwereren E hin und entspricht der bereits für die NHC-Komplexe beschriebenen Beteiligung des SOMO–1 an der Bildung der lokalisierten π -Bindung.

Auffallend sind die großen energetischen Unterschiede der Energieeinzelbeiträge zwischen dem Aluminium-Komplex **5Al_PMe₃** und seinen Gallium- und Indium-Analoga. Zwar wird innerhalb dieser Verbindungen energetisch der Trend der Elektronegativitäten Ga > In > Al eingehalten, jedoch erscheinen entsprechende Energiedifferenzen erstaunlich hoch.

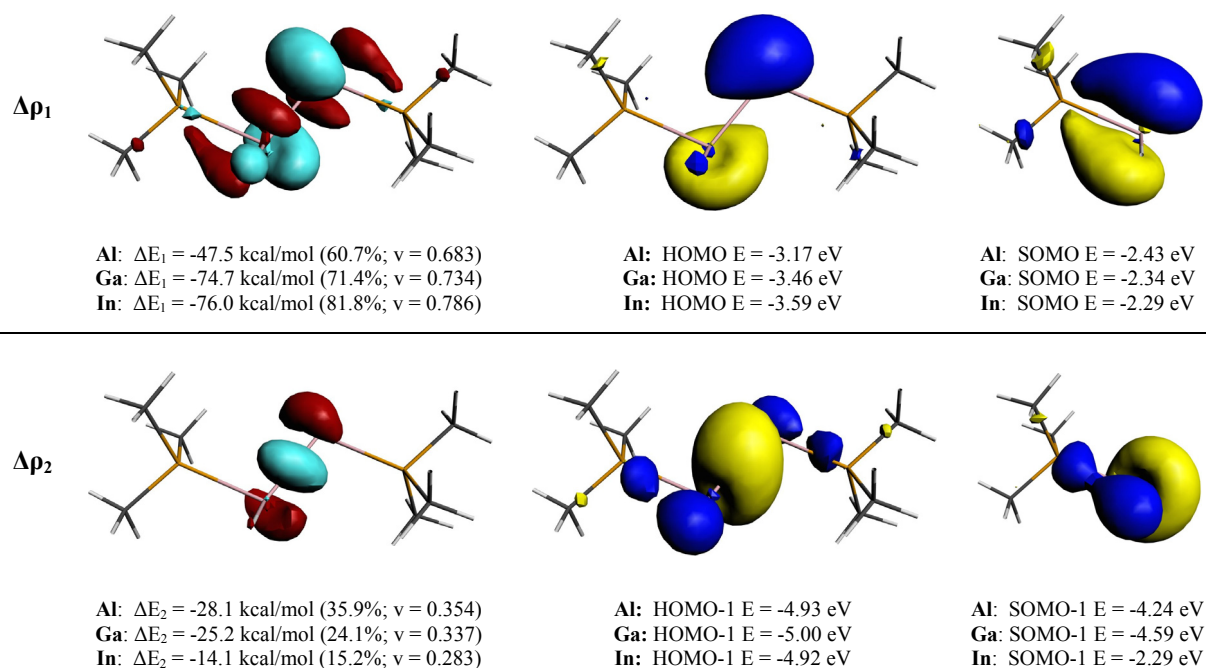


Abbildung 36: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **5Al_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(EH)] im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Aus technischen Gründen konnte eine EDA-NOCV von **6B_NHC** nicht durchgeführt werden, für **6B_PMe₃** war dies aber möglich. Die in Abbildung 37 dargestellten Deformationsdichten, Molekül- und Fragmentorbitale von **6B_PMe₃** ergeben zwei energetisch entartete Beiträge zur Bildung der π -Bindung, die mit jeweils 20.1% zur Orbitalenergie beitragen und den beiden ebenfalls entarteten HOMOs des Moleküls entsprechen. Die entsprechenden π -SOMO/-1 der Fragmente sind dabei zum jeweiligen Fragmentorbital hin ausgerichtet. In **6B_NHC** liegen die entsprechenden Fragmentorbitale einmal in der Ebene des Carbenringes und einmal senkrecht dazu, was dazu führt, dass diese energetisch nicht entartet sind. Durch Kombination des in der Ebene liegenden π -Orbitals an einem Fragment mit dem zur Ebene senkrechten π -Orbital des anderen Fragments würden sich ebenfalls entartete Beiträge ΔE_1 und ΔE_2 ergeben.

In $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$ ist zu erkennen, dass die Fragmentorbitale nicht in gleicher Ebene liegen, da die Liganden ähnlich wie beim NHC-Komplex leicht gegeneinander verdreht sind. Daher erfolgt die Verschiebung der Elektronendichte nicht bei idealer Überlappung der Orbitale. Die Bildung der B-B- σ -Bindung aus den Fragment-SOMO-1 von σ -Symmetrie macht mit 55.8% den Hauptanteil des Orbitalterms aus und resultiert im energetisch tieferliegenden HOMO-2 des Komplexes. Die Überlappung dieser Fragmentorbitale ist wegen ihrer Ausrichtung entlang der entstehenden B-B-Bindung in dieser linearen Bindungssituation ideal.

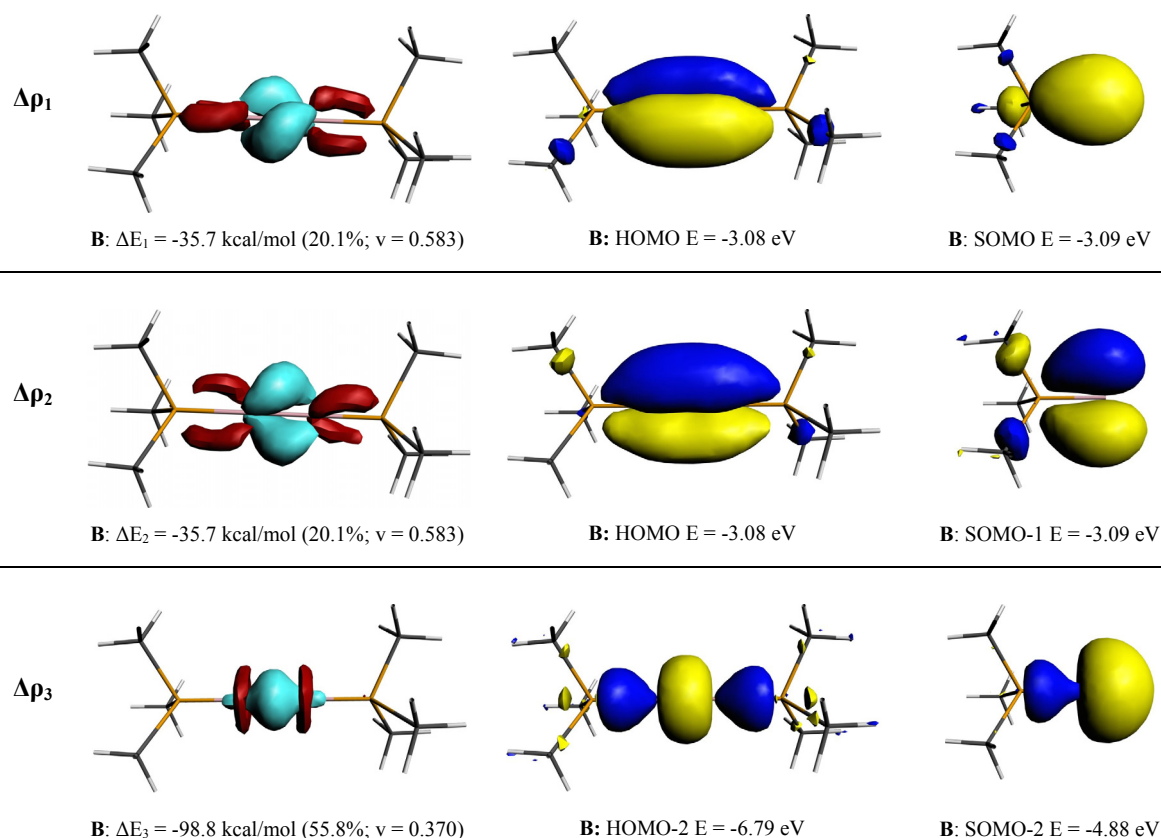


Abbildung 37: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6B_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die die [(NHC)(B)] im Quartett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die in Abbildung 38 gezeigten Deformationsdichten, Molekül- und Fragmentorbitale von **6Al_PMe₃** (und **6Ga_PMe₃**) korrelieren mit den vergleichbaren NHC-Komplexen von $E = \text{Al} - \text{In}$. Auffallend ist der Anstieg des zur Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ zugehörigen Beitrags zur Orbitalenergie, der sowohl prozentual als auch in der Menge der verschobenen Elektronendichte höher liegt als in den NHC-Komplexen von $E = \text{Al}$ und Ga.

Damit ist auch hier die Bildung des Molekül-HOMO-1, also des π -Orbitals mit starker Lokalisierung von Elektronendichte an E, dominierend. Die Ausbildung der E-E- π -Bindung aus den Fragment-SOMO-1 (Deformationsdichte $\Delta\rho_2$) hat mit 12.8 (Al) bzw. 11.5% (Ga) energetisch einen deutlich kleineren Anteil, während zumindest quantitativ Elektronendichte von $v > 0.5$ verschoben wird, was den beiden ungepaarten Elektronen der Fragmentorbitale entspricht. Die in $\Delta\rho_3$ repräsentierte E-E- σ -Bindungsbildung zum HOMO-2 des Komplexes trägt mit nur 13.5 (Al) bzw. 8.2% (Ga) zum ΔE_{orb} bei. Das SOMO-2 des Fragments ist nicht in Richtung des anderen Fragment-Heteroatoms ausgerichtet, was die geringe Elektronendichteverchiebung ($v = 0.257$ und 0.221) erklärt. Auch hier weist bereits der hohe s-Anteil der E-E- π -Bindung aus der NBO-

Analyse darauf hin, dass das SOMO-2 bei der Ausbildung des Molekül-HOMO-1 und seiner Elektronendichtelokalisierung an E stark beteiligt ist.

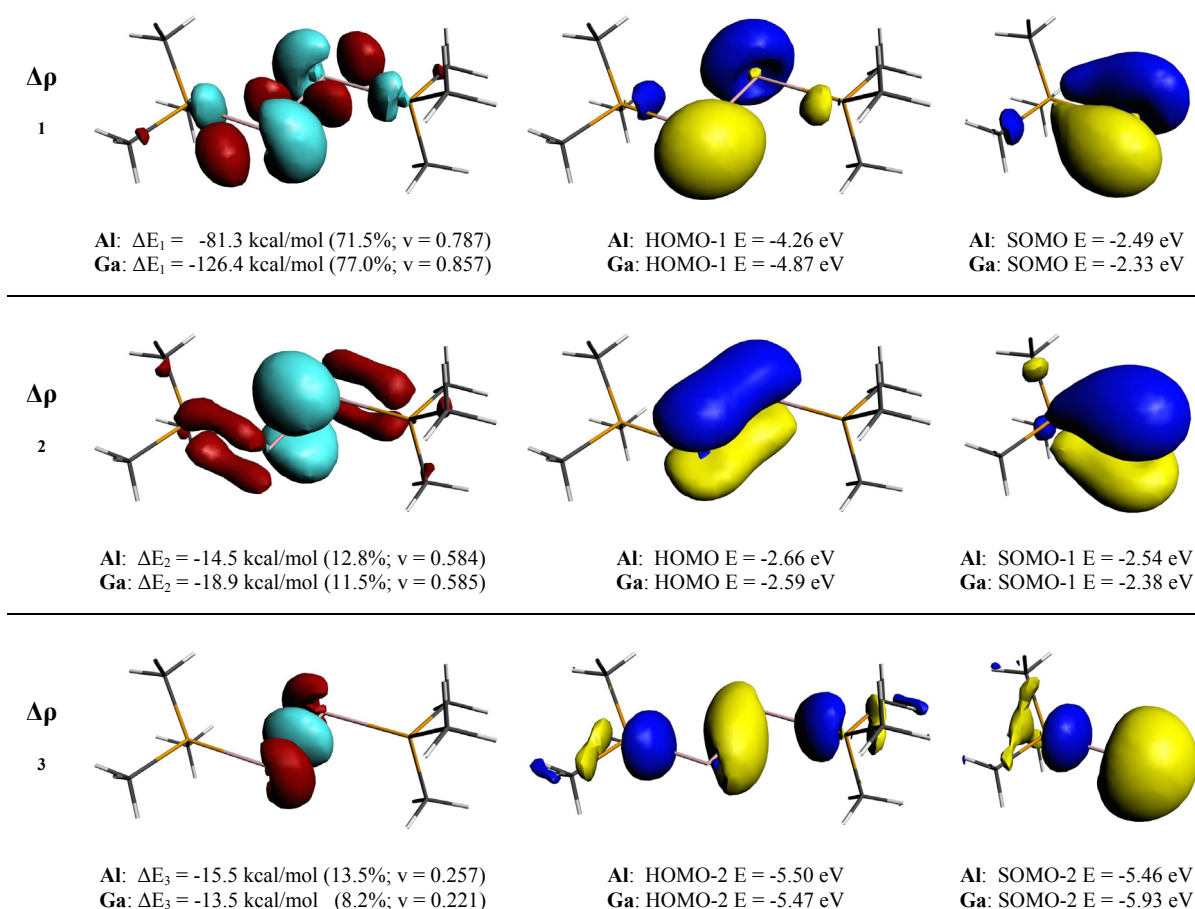


Abbildung 38: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6Al_PMe₃** aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(E)] im Quartett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte Δp_1 : 0.003; Δp_2 : 0.001 und Δp_3 : 0.002; $\Delta p < 0$ in rot, $\Delta p > 0$ in hellblau.

Die Elektronendichteververschiebung in Δp_1 erhöht sich stetig mit zunehmendem Gewicht von E und ist für die Phosphinkomplexe größer als für die NHC-Analoga. Sowohl **6In_NHC** als auch **6Ga_PMe₃** erreichen für v Werte von über 0.8 und zeigen damit eine Tendenz zur Ausbildung von freien Elektronenpaaren im Gegensatz lokalisierten π -Bindungen. Der Komplex **6In_PMe₃** wurde aufgrund seiner *gauche*-Anordnung seiner Liganden in zwei Dublett-Fragmente aufgespalten (Abbildung 39), bei denen das σ -Fragmentorbital (HOMO) doppelt besetzt ist und das in der Bindungsebene liegende π -Fragmentorbital (SOMO) einfach besetzt ist.

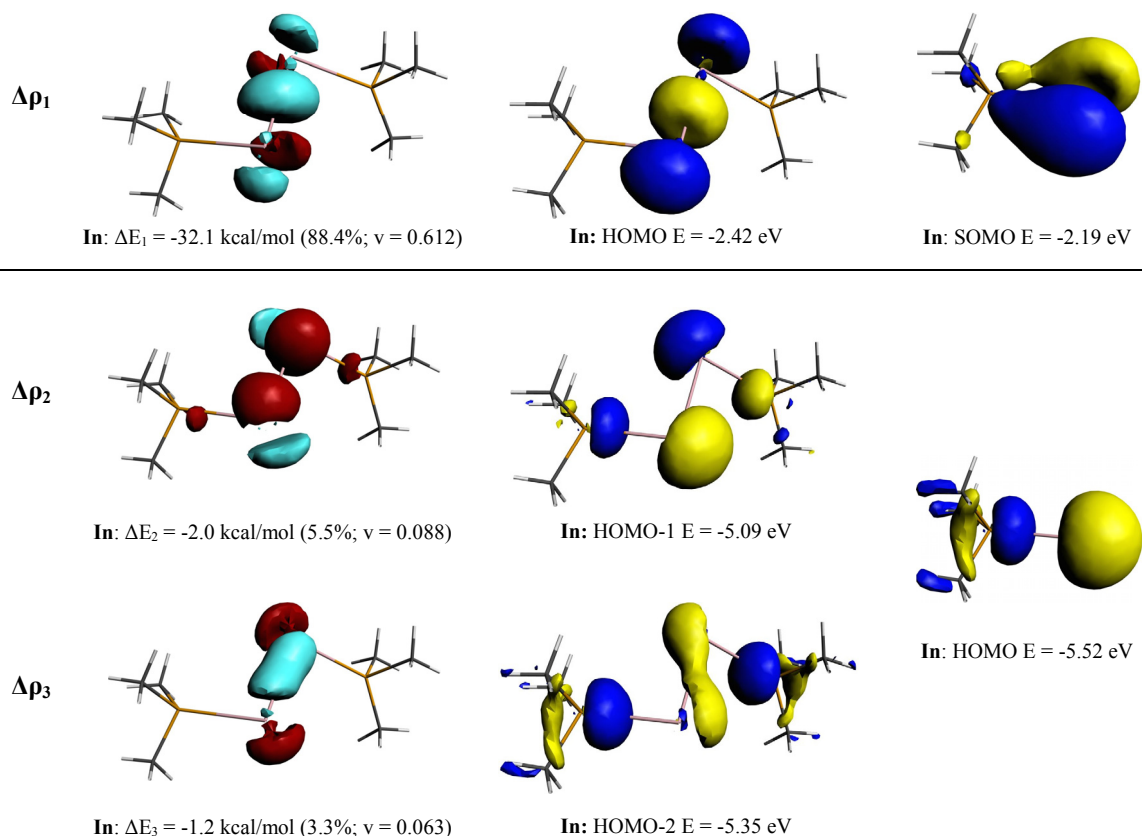


Abbildung 39: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6In_PMe₃** (Singlepointrechnung aus bearbeiteter Geometrie) aus Abbildung 26 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(In)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.002; $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$: 0.0005; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Durch die verzerrte Molekülgeometrie ist es hier das π -SOMO, welches zur σ -Bindungsbildung (HOMO) führt. Der entsprechende Energieanteil ΔE_1 trägt mit 88.4% zum Orbitalterm bei und ist der einzige relevante Energiebeitrag, der in der NOCV gefunden werden konnte. Die Bildung dieser In–In- σ -Bindung durch das SOMO von π -Symmetrie erklärt den in der NBO-Lewis-Struktur gefundenen hohen p-Anteil dieser Bindung.

Der in $\Delta\rho_1$ zu sehende Bereich verarmender Elektronendichte an den In-Atomen und der Eigenwert der Elektronendichteverchiebung von $v = 0.612$ weisen auf eine Beteiligung der Orbitale über das SOMO hinaus hin. Die energetisch deutlich tiefer liegenden Molekülorbitale HOMO–1 und HOMO–2 entsprechen den freien Elektronenpaaren, die aus den σ -HOMOs der Fragmente gebildet werden. Letztere Orbitale zeigen nicht wie in den Vorgängerkomplexen in Richtung der Bindung. Die zugehörigen Deformationsdichten $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$ weisen mit ihren sehr kleinen Eigenwerten v von weniger als 0.1 auf nur sehr wenig Elektronendichteverchiebung bei der Ausbildung der freien Elektronenpaare hin. Auch energetisch sind die entsprechenden Beiträge ΔE_2 und ΔE_3 minimal.

5.3 [(L)(EH₂)]- und [(L)₂(E₂H_n)]-Systeme (n = 2, 0) der Gruppe 14

Die im vorangegangenen Abschnitt durchgeführten Untersuchungen der Komplexe von Gruppe 13-Dimeren und -Hydriden sollen im Folgenden auf Komplexe der Gruppe 14 (E = C – Pb) ausgeweitet werden. Aufgrund der anderen Elektronenkonfiguration mit einem zusätzlichen Elektron ergibt sich für den Monomerkomplex, der für die Elemente E der Gruppe 13 drei Wasserstoffatome besitzt, die Summenformel [(L)(EH₂)] (**7E_NHC**/**7E_PMe₃**). Aus demselben Grund werden hier zweifach hydrierte Verbindungen (vergleichbar zu [(L)₂(E₂H₄)] der Gruppe 13-Komplexe) nicht berücksichtigt. Daraus ergibt sich für die Gruppe 14-Komplexe der in Abbildung 40 gezeigte Satz untersuchter Reaktionen, der neben der Komplexbildungsreaktion (**2b**) und der Dimerisierung (**3b**) nur eine Dehydrierungsreaktion (**5**) enthält. Die Gesamtreaktion (**6b**) entspricht der Summe der Einzelreaktionen beim Einsatz zweier Äquivalente des Liganden und **EH₂** unter Abspaltung von zwei Wasserstoffmolekülen H₂.

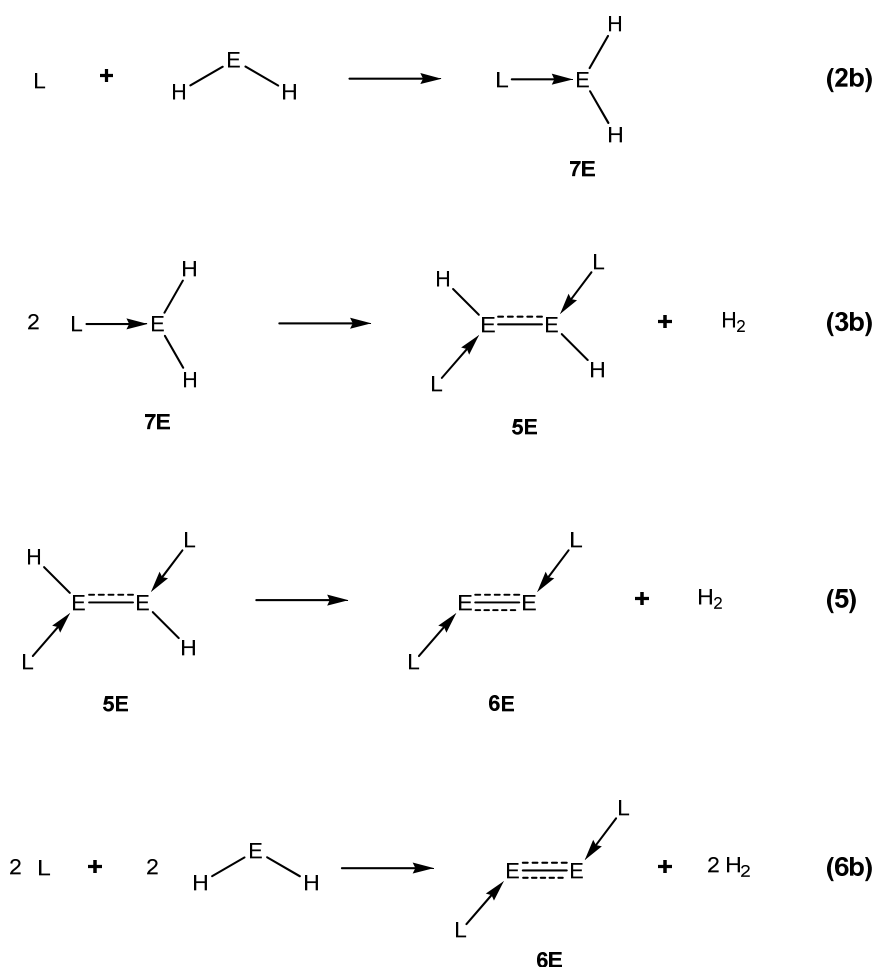


Abbildung 40: Untersuchte Reaktionen (**2b**) – (**6b**) der Gruppe 14-Verbindungen mit L = NHC und PMe₃.

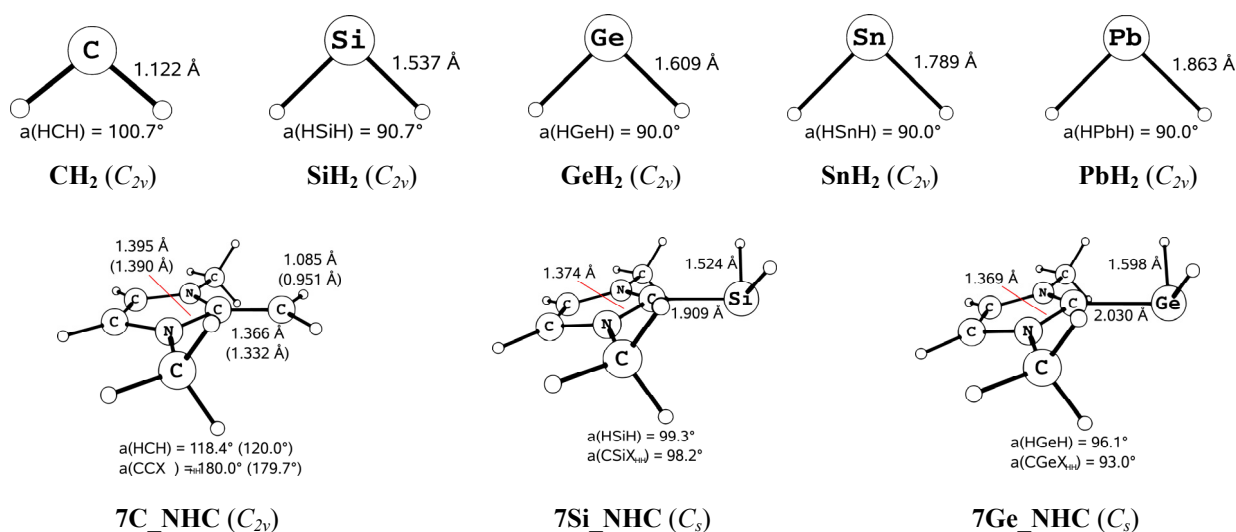
5.3.1 Systeme mit Carben-Ligand (L = NHC)

Die bereits in der Einleitung vorgestellten Systeme $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{Si}_2)]$ von Robinson^[24] und $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{Ge}_2)]$ bzw. $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{Sn}_2)]$ von Jones^[26,27] sind experimentell bekannte Beispiele für NHC-stabilisierte Dimere der Gruppe 14. Für entsprechende Moleküle für E = C und Pb finden sich in der Literatur keine experimentellen Daten, ihre Geometrien wurden aber theoretisch bereits berechnet^[169,170]. Von den hydrierten Dimeren sind keine experimentellen Beispiele bekannt. Bei den Monomeren wurde $[(\text{NHC})(\text{CH}_2)]$ synthetisiert^[171], des Weiteren erfolgten die Synthesen der Dimere von Jones aus den chlorierten Analoga $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})(\text{GeCl}_2)]$ und $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})(\text{SnCl}_2)]$ ^[172]. Außerdem war ein von Robinson unter alternativen Reaktionsbedingungen erhaltenes Produkt die chlorierte Verbindung $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})(\text{Si}_2\text{Cl}_2)]$, die ein Analogon zu **5Si_NHC** darstellt.

5.3.1.1 Geometrien und Energien

Die optimierten Geometrien der Gruppe 14-NHC-Komplexe und den unkomplexierten **EH₂** im Singulett-Zustand sind mit den wichtigsten Bindungslängen, sowie Bindungs- und Diederwinkeln und ihrer Molekülsymmetrie in Abbildung 41 dargestellt.

Es besteht gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Strukturen mit substituierten NHC-Liganden und den berechneten Strukturen von **7C_NHC**^[171], **6Si_NHC**^[173], **6Ge_NHC**^[174] und **6Sn_NHC**^[175].



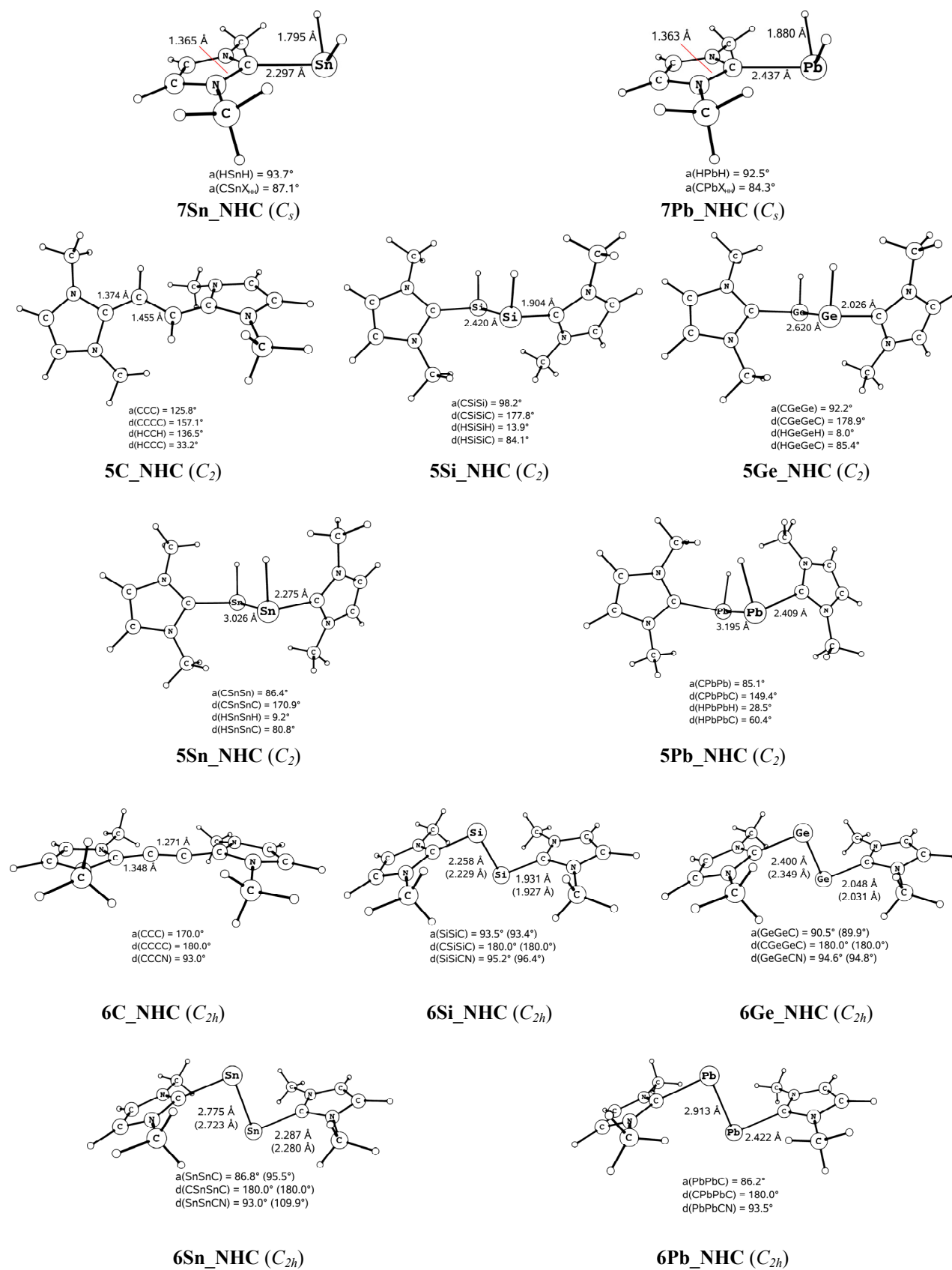


Abbildung 41: Optimierte Geometrien der NHC-Komplexe auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°]. Experimentelle Werte der substituierten Systeme in Klammern.

Bei den Monomeren $[(\text{NHC})(\text{EH}_2)]$ (**7E_NHC**) treten bereits unterschiedliche Struktur motive auf. Die Verbindung **7C_NHC** liegt in C_{2v} -Symmetrie vor, wobei der NHC-Ligand mit der CH_2 -Einheit in einer Ebene liegt. Wie bei den Gruppe 13-Komplexen verkürzt sich bei der Komplexierung von freiem CH_2 der C–H-Abstand, jedoch kommt es bei der $\text{C}^{\text{NHC}}\text{--N}$ -Bindung zu einem Anstieg von über 0.02 \AA . Der Befund der stärkeren Akzeptorfähigkeit des C^{NHC} aufgrund der $[\text{NHC} \rightarrow \text{EH}_n]\text{-}\sigma$ -Donierung, die bei den Gruppe 13-Analoga auftrat, kann für **7C_NHC** demnach nicht bestätigt werden. Anders bei den Komplexen $[(\text{NHC})(\text{EH}_2)]$ für $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$, bei denen sich der $\text{C}^{\text{NHC}}\text{--N}$ -Abstand bei Komplexierung zu **7Si_NHC** nicht signifikant ändert und sich für die Komplexe mit $\text{E} = \text{Ge} - \text{Pb}$ verkürzt. Gleichzeitig verlängert sich jedoch der E–H-Abstand bei Komplexierung für die schwereren Homologen **7Sn_NHC** und **7Pb_NHC**. Das Verhalten der beiden Abstände $\text{C}^{\text{NHC}}\text{--N}$ und E–H scheint also zu korrelieren.

Die Verbindungen $[(\text{NHC})(\text{EH}_2)]$ für $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ verfügen über C_s -Symmetrie und eine Spiegelebene, die senkrecht zur NHC-Ringebene durch das Atom E verläuft. Die EH_2 -Einheit liegt nicht in der NHC-Ringebene, sondern etwa senkrecht dazu. Der Winkel zwischen der E– C^{NHC} -Bindung und der EH_2 -Einheit (die in Abbildung 41 angegebenen Winkel sind zwischen den Atomen C^{NHC} , E und dem Punkt X_{HH} gemessen. X_{HH} entspricht dem Mittelpunkt zwischen den beiden H-Atomen) wird von 98.2° in **7Si_NHC** zu 84.3° in **7Pb_NHC** stetig kleiner.

Die Komplexe $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ (**5E_NHC**) sind C_2 -symmetrisch. Im Gegensatz zu den Gruppe 13-Analoga koordinieren die NHC-Liganden nicht perfekt anti-periplanar – der C–E–E–C-Diederwinkel weicht für **5Si_NHC**, **5Ge_NHC** und **5Sn_NHC** leicht und für **5C_NHC** und **5Pb_NHC** stark von 180° ab. Interessant ist die Ausrichtung der H-Atome zueinander: Während bei **5C_NHC** mit einem H–C–C–H-Diederwinkel von 136.5° eine eher gestaffelte Konformation vorliegt, sind die H-Atome bei den **5E_NHC** mit $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ nahezu parallel zueinander ausgerichtet. Berechnungen von ähnlich gestaffelten Geometrien wie bei **5C_NHC** ergeben auch für die schwereren Homologen Minima, die aber energetisch 1.5 bis 3.7 kcal/mol höher liegen (nicht gezeigt). Eine Verkürzung der Donor-Akzeptorbindung E– C^{NHC} im Vergleich zu den Monomeren **7E_NHC** kann außer für die Komplexe mit $\text{E} = \text{C}$ in allen Fällen festgestellt werden. Dabei befindet sich die $\text{C}^{\text{NHC}}\text{--C}$ -Bindung mit 1.374 \AA im Bereich einer C–C-Zweifachbindung während die C–C-Bindung des Mittelfragments mit 1.455 \AA einer kurzen Einfachbindung oder einer langen Zweifachbindung entsprechen könnte^[176].

Bei Dehydrierung zu **6E_NHC** verkürzt sich für alle Gruppe 14-Komplexe die E–E-Bindung deutlich. Dies weist bereits auf eine höhere E–E-Bindungsordnung hin, wie sie bei Dehydrierung

der Gruppe 13-Komplexe ebenfalls beobachtet werden konnte. Gleichzeitig verlängert sich die E–C^{NHC}-Bindung für die Komplexe mit E = Si – Pb leicht, während die C–C^{NHC}-Bindung in **6C_NHC** etwas kleiner wird. Auffällig ist außerdem, dass sich in allen Kohlenstoffkomplexen die N–C^{NHC}-Bindung signifikant bis über 1.4 Å verlängert, während sich dieser Abstand im Vergleich zum freien Carbenliganden in den Komplexen mit E = Si – Pb kaum verändert. In allen Verbindungen [(NHC)₂(E₂)] sind die NHC-Liganden anti-periplanar angeordnet und es ergibt sich eine C_{2h}-Symmetrie, bei der die Spiegelebene senkrecht zu den NHC-Liganden steht und durch die E₂-Einheiten verläuft.

In **6C_NHC** ist die Anordnung der C₂-Einheit und der NHC-Liganden mit einem C^{NHC}–C–C-Winkel von 170.0° fast planar. Optimierungen der Geometrie mit vollständig linearer C^{NHC}–C–C–C^{NHC}-Einheit ergaben eine Struktur mit mehreren imaginären Frequenzen, die demnach keine Minimumsstruktur auf der PES darstellt, energetisch aber nur 1.6 kcal/mol über der in Abbildung 41 gezeigten Geometrie liegt. Vergleichbar zu den Monomeren **7E_NHC** und den hydrierten Dimeren **5E_NHC** verkleinert sich der C^{NHC}–E–E-Winkel bei den schwereren Homologen von 93.5° in [(NHC)₂(Si₂)] zu 86.2° in [(NHC)₂(Pb₂)] und weicht damit nur wenig von einem rechten Winkel ab. Der C–C-Abstand der C₂-Einheit beträgt 1.271 Å und befindet sich damit im Bereich einer kurzen Zweifach- oder einer langen Dreifachbindung.

Tabelle 14 gibt neben den bei Raumtemperatur relevanten freien Gibbs-Energien ΔG auch die relativen Energien ΔE und die Enthalpien ΔH an. Auch für die Gruppe 14-Verbindungen ist die Komplexbildung (**2b**) in allen Fällen exergonisch und günstiger für die Verbindungen des leichtesten Elements Kohlenstoff mit dem Trend C < Si < Ge < Sn < Pb. Verglichen mit den Komplexbildungsenergien der Gruppe 13-Verbindungen lassen sich innerhalb der Perioden im Periodensystem stärkere Donor-Akzeptorbindungen für die Komplexe der Gruppe 14 feststellen. Besonders deutlich ist dies für den Kohlenstoff-Komplex zu beobachten, dessen Komplexbildungsenergie mehr als doppelt so hoch ist als die des Monomers [(NHC)(BH₃)] des ebenfalls in der zweiten Periode angesiedelten Bors. Für die Elemente der Perioden drei bis fünf sind die Komplexbildungen für die Gruppe 14-Verbindung nur um ca. 10 kcal/mol exergonischer als ihre Homologen der Gruppe 13.

Tabelle 14: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien der Reaktionen **(2b)** bis **(6b)** aus Abbildung 41 mit L = NHC auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau in Klammern. Alle Werte in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
C	(2b)	-123.0 (-124.7; -117.9)	-118.1 (-119.8; -113.0)	-106.9 (-108.6; -101.8)
C	(3b)	18.3 (14.0; 16.3)	14.7 (10.4; 12.7)	19.6 (15.3; 17.6)
C	(5)	50.7 (57.7; 56.4)	44.5 (51.5; 42.1)	35.2 (50.2; 40.8)
C	(6b)	-177.1 (-177.8; -163.1)	-177.0 (-177.7; -163.0)	-159.1 (-159.8; -145.1)
Si	(2b)	-58.0 (-60.5; -55.3)	-55.1 (-57.6; -52.5)	-44.0 (-46.5; -41.3)
Si	(3b)	1.1 (-5.0; -0.6)	0.6 (-5.5; -1.1)	4.7 (-1.4; 3.0)
Si	(5)	25.4 (23.9; 24.8)	23.8 (22.3; 13.2)	14.7 (23.2; 14.2)
Si	(6b)	-89.5 (-102.1; -86.4)	-85.8 (-98.4; -82.8)	-68.6 (-81.2; -65.5)
Ge	(2b)	-48.2 (-54.7; -49.4)	-45.6 (-52.1; -46.7)	-34.9 (-41.4; -36.0)
Ge	(3b)	-4.4 (-12.1; -7.6)	-4.4 (-12.1; -7.7)	0.4 (-7.3; -2.9)
Ge	(5)	15.1 (14.5; 15.3)	14.0 (13.5; 3.4)	3.9 (14.3; 4.2)
Ge	(6b)	-85.7 (-106.9; -91.0)	-81.6 (-102.8; -86.9)	-65.5 (-86.8; -70.8)
Sn	(2b)	-38.2 (-45.0; -40.5)	-36.0 (-42.8; -38.3)	-25.3 (-32.1; -27.5)
Sn	(3b)	-11.7 (-20.3; -15.3)	-10.8 (-19.4; -14.3)	-7.7 (-16.3; -11.3)
Sn	(5)	6.6 (2.8; 4.7)	6.6 (2.8; -7.3)	-3.5 (4.7; -5.4)
Sn	(6b)	-81.6 (-107.5; -91.5)	-76.2 (-102.1; -86.1)	-61.8 (-87.8; -71.7)
Pb	(2b)	-32.5 (-38.8; -34.5)	-30.5 (-36.9; -32.5)	-19.8 (-26.2; -21.8)
Pb	(3b)	-16.8 (-28.5; -23.2)	-15.4 (-27.1; -21.8)	-12.6 (-24.2; -18.9)
Pb	(5)	-0.1 (-6.3; -4.2)	0.5 (-5.7; -13.0)	-6.9 (-3.6; -11.0)
Pb	(6b)	-81.8 (-112.4; -96.3)	-75.9 (-106.4; -90.3)	-59.1 (-89.7; -73.5)

Die Dimerisierungsreaktion **(3b)** verhält sich energetisch stark ähnlich für die Komplexe beider Gruppen 13 und 14, sie ist endergonisch für **5C_NHC** und **5Si_NHC**, thermoneutral für **5Ge_NHC** und exergonisch für die schwereren Homologen **5Sn_NHC** und **5Pb_NHC**. Die Dehydrierungsreaktion **(5)** ist im Vergleich nur wenig günstiger für die Gruppe 14-Komplexe, was jedoch zu Endergonizität für die Komplexe der Elemente Zinn und Blei führt. Die Gesamtreaktion **(6b)** ist für alle Verbindungen exergonisch. Insgesamt ist die Reaktion dabei für die Gruppe 14-Komplexe in allen Fällen günstiger als innerhalb der Gruppe 13. Hinsichtlich der Wasserstoffspeicherung weist dies zwar auf eine bessere Verwendbarkeit von Gruppe 14-Komplexe hin, jedoch muss beachtet werden, dass in Reaktion **(6b)** ein Wasserstoffmolekül H_2 weniger frei wird als in Reaktion **(6a)**. Der Trend innerhalb der Gruppe 14-Verbindungen verhält sich gegensätzlich zu dem der Gruppe 13-Systeme: die Gesamtreaktion verläuft am günstigsten für die Kohlenstoffverbindungen und bei den Verbindungen schwererer Elemente E weniger gut ($C > Si > Ge > Sn > Pb$). Dies ergibt sich aus der starken Endergonizität der Komplexierungsreaktion **(2b)** in den leichteren Komplexen. Generell ist es in Bezug auf die Anwendbarkeit in der Wasserstoffspeicherung ein Vorteil, wenn die Reaktionen für leichtere

Elemente effektiv ablaufen, da dort Wasserstoff in höheren Massenanteilen gespeichert werden kann als in Verbindungen schwererer Elemente E.

Die in Tabelle 14 zusätzlich angegebenen Ergebnisse auf MP2/def2-TZVPP- und SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau geben qualitativ die Trends und Ergebnisse der BP86/def2-TZVPP-Berechnungen wider.

5.3.1.2 Bindungsanalysen

5.3.1.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung

Die EDA-Ergebnisse der Gruppe 14-Systeme sind in Tabelle 15 gegeben. Die Fragmentierung der Komplexe erfolgte in die NHC-Liganden und eine E_mH_n -Einheit im jeweiligen elektronischen Zustand des Gesamtkomplexes. Da die unterschiedlichen Systeme über verschiedene Symmetrien verfügen, kann die Aufteilung des Orbitalterms ΔE_{orb} nach Orbital-symmetrien nur innerhalb der Gruppe verglichen werden. Experimentelle^[177,178] und theoretische^[179,46] Untersuchungen ergaben für E_2H_2 verschiedene Strukturen auf der PES, deren globales Minimum eine zweifach verbrückte Butterfly-Struktur darstellt. Auch für E_2 entsprechen die hier berechneten elektronischen Referenzzustände nicht den Grundzuständen. Dissoziations- und Präparationsenergien wurden daher innerhalb der EDA nicht berechnet.

Der in der EDA angegebene elektronische Zustand der EH_2 -Einheit der Komplexe $[(NHC)(EH_2)]$ der Elemente $E = \text{Si} - \text{Pb}$ entspricht dem Grundzustand mit dem in Abbildung 42 gezeigten σ -HOMO und dem zur EH_2 -Ebene senkrecht stehendem π -LUMO. Für das in Abbildung 43 dargestellte Fragment CH_2 der C_{2v} -symmetrischen Verbindung **7C_NHC** ist die Besetzung des HOMO und LUMO in der EDA vertauscht, es befindet sich also im angeregten Zustand.

Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} erreicht für **7C_NHC** einen hohen Wert von -194.8 kcal/mol und liegt damit weit über den übrigen Komplexen **7E_NHC**, die mit ihrer angewinkelten EH_2 -Einheit über ein anderes Strukturmotiv verfügen. ΔE_{int} sinkt zu den schwereren Homologen von $[(NHC)(EH_2)]$ hin ab. Somit wird der energetische Trend der Dissoziationsenergien aus Reaktion (**2b**) gut wiedergegeben. Andere für die Gruppe 13-Verbindungen beobachtete Trends finden sich ebenso für **7E_NHC** wieder: Der Komplex **7C_NHC** des in der zweiten Periode befindlichen Kohlenstoffs zeigt in den zur Donor-Akzeptorbindung beitragenden attraktiven Wechselwirkungen eine Dominanz des Orbitalterms

ΔE_{orb} (64.4%), während bei den übrigen Komplexen [(NHC)(EH₂)] der elektrostatische Beitrag ΔE_{elstat} überwiegt und innerhalb der Gruppe zu schwereren Homologen hin ansteigt.

Tabelle 15: EDA-Ergebnisse von **5E_NHC** bis **7E_NHC** NHC aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden NHC bzw. (NHC)₂ und die (E_mH_n)-Einheit im elektronischen Referenzzustand. Alle Werte in kcal/mol.

	7E_NHC	5E_NHC	6E_NHC
E = C	<i>C_{2v}</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-194.8	-439.9	-647.8
ΔE_{Pauli}	291.7	662.3	361.5
ΔE_{elstat}	-173.1 (35.6%)	-390.2 (35.4%)	-323.4 (32.0%)
ΔE_{orb}	-313.3 (64.4%)	-712.0 (64.6%)	-686.0 (68.0%)
$\Delta E_{\text{a1/a/ag}}$	-240.7 (76.8%)	-338.1 (47.5%)	-412.1 (60.1%)
$\Delta E_{\text{a2/b/bg}}$	-0.1 (0.0%)	-373.9 (52.5%)	-11.0 (1.6%)
$\Delta E_{\text{b1/au}}$	-61.2 (19.5%)		-23.2 (3.4%)
$\Delta E_{\text{b2/bu}}$	-11.3 (3.6%)		-239.7 (34.9%)
E = Si	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-60.0	-130.0	-120.0
ΔE_{Pauli}	193.5	430.7	364.7
ΔE_{elstat}	-141.3 (55.8%)	-298.2 (53.2%)	-267.1 (55.1%)
ΔE_{orb}	-112.1 (44.2%)	-262.4 (46.8%)	-217.6 (44.9%)
$\Delta E_{\text{a' /a/ag}}$	-107.5 (95.8%)	-114.1 (43.5%)	-101.3 (46.6%)
$\Delta E_{\text{a''/b/bg}}$	-4.7 (4.2%)	-148.3 (56.5%)	-2.4 (1.1%)
ΔE_{au}			-12.0 (5.5%)
ΔE_{bu}			-101.9 (46.8%)
E = Ge	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-49.6	-104.9	-101.1
ΔE_{Pauli}	161.4	353.4	317.3
ΔE_{elstat}	-127.1 (60.2%)	-267.1 (58.3%)	-247.9 (59.2%)
ΔE_{orb}	-83.9 (39.8%)	-191.2 (41.7%)	-170.6 (40.8%)
$\Delta E_{\text{a' /a/ag}}$	-80.1 (95.4%)	-92.8 (48.5%)	-79.7 (46.7%)
$\Delta E_{\text{a''/b/bg}}$	-3.8 (4.6%)	-98.4 (51.5%)	-1.7 (1.0%)
ΔE_{au}			-10.4 (6.1%)
ΔE_{bu}			-78.8 (46.2%)
E = Sn	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-40.4	-86.0	-84.1
ΔE_{Pauli}	120.4	261.7	251.3
ΔE_{elstat}	-104.5 (65.0%)	-218.8 (62.9%)	-213.6 (63.7%)
ΔE_{orb}	-56.3 (35.0%)	-128.9 (37.1%)	-121.9 (36.3%)
$\Delta E_{\text{a' /a/ag}}$	-52.6 (93.4%)	-64.5 (50.0%)	-56.6 (46.4%)
$\Delta E_{\text{a''/b/bg}}$	-3.7 (6.6%)	-64.4 (50.0%)	-1.5 (1.3%)
ΔE_{au}			-8.1 (6.6%)
ΔE_{bu}			-55.7 (45.7%)
E = Pb	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-33.8	-70.7	-70.1
ΔE_{Pauli}	96.2	215.1	206.1
ΔE_{elstat}	-85.6 (65.9%)	-182.6 (63.9%)	-178.8 (64.8%)
ΔE_{orb}	-44.3 (34.1%)	-103.2 (36.1%)	-97.3 (35.2%)
$\Delta E_{\text{a' /a/ag}}$	-41.0 (92.4%)	-53.0 (51.4%)	-44.7 (46.0%)
$\Delta E_{\text{a''/b/bg}}$	-3.4 (7.6%)	-50.1 (48.6%)	-1.1 (1.1%)
ΔE_{au}			-8.6 (8.8%)
ΔE_{bu}			-42.9 (44.1%)

Genau wie bei Bor ist auch beim Kohlenstoff der Atomkern nur schlecht von Elektronen abgeschirmt, was zu einer höheren Anziehung durch die Elektronen der Liganden führt. Insgesamt trägt bei den Gruppe 14-Verbindungen der Orbitalterm zu einem größeren Anteil zur Bindung bei als bei den Gruppe 13-Verbindungen **1E_NHC**. Ebenfalls ist der Anteil ΔE_a , der zur Spiegelachse symmetrischen Orbitalbeiträge zu ΔE_{orb} hier um 3 – 4% höher. Bei Betrachtung der durch NOCV-Analyse ermittelten einzelnen Orbitalbeiträge zu ΔE_{orb} (Abbildung 42 exemplarisch für **7Si_NHC**) fallen sowohl qualitative als auch quantitative Unterschiede im Vergleich zu den Gruppe 13-Komplexen auf. So erfolgt für [(NHC)(EH₂)] mit E = Si – Pb die durch Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ dargestellte σ -Donierung vom Liganden-HOMO in das π -symmetrische LUMO der EH₂-Einheit. Diese (NHC)→(EH₂) σ -Donierung macht dabei für die Komplexe der schwereren Elemente, bei denen der kleinere Winkel zwischen der C^{NHC}–E-Bindung und der EH₂-Einheit eine bessere Orbitalüberlappung ermöglicht, einen größeren Anteil der Orbitalenergie aus. Aus dieser Wechselwirkung der beiden energetisch nahe beieinanderliegenden Fragmentorbitale resultiert eine energetische Stabilisierung und das energetisch tiefer liegende Molekül-HOMO–3 (HOMO–4 für E = Si).

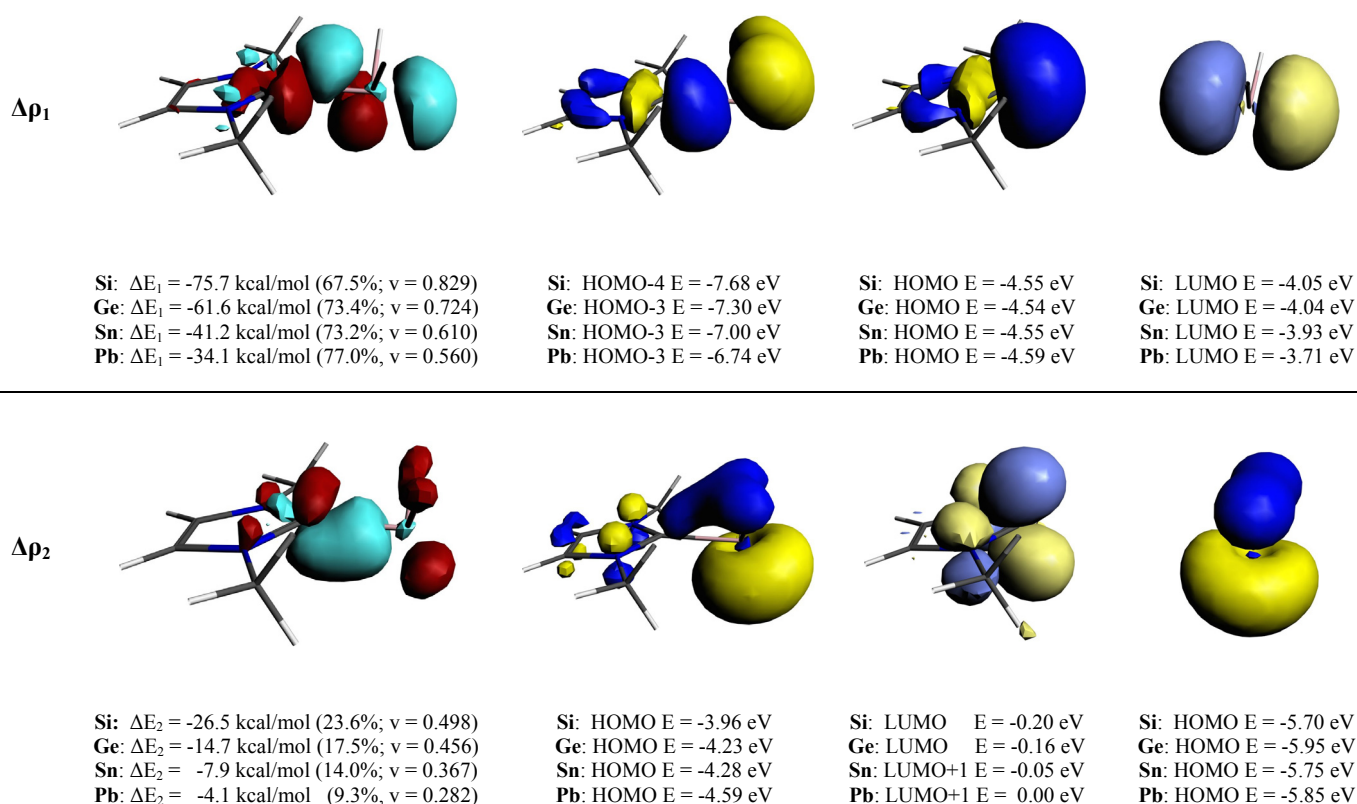


Abbildung 42: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **7Si_NHC** NHC aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden NHC und die (EH₂)-Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Ein größerer Winkel $\alpha(\text{C}^{\text{NHC}}-\text{E}-\text{X}_{\text{HH}})$, wie er bei den leichteren Komplexen vorzufinden ist, begünstigt hingegen die π -Rückdonierung ($\Delta\rho_2$) des einsamen Elektronenpaares des EH_2 -HOMOs in das zur Ringebene senkrechte π -symmetrische LUMO (LUMO+1 für $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) des Liganden. Es ergibt sich das Komplex-HOMO, das einem freien Elektronenpaar entspricht. Mit steigender Ordnungszahl von E sinkt dabei der Eigenwert ν der π -Rückbindung von fast 0.5 in **7Si_NHC** zu 0.282 für den Bleikomplex. Bei der Bindungsbildung in den leichteren Komplexen wird also mehr Elektronendichte verschoben, während in den schwereren Homologen das Orbital des freien Elektronenpaares in seiner Form eher erhalten wird. Der bekannte Effekt des inerten Elektronenpaares an Blei, einer Stabilisierung der energetisch niedrig liegenden s-Orbitale^[142,180], ist vermutlich der Grund dafür.

Des Weiteren findet sich in der NOCV-Analyse ein Beitrag, der der π -Rückdonierung in das in der NHC-Ringebene liegende π -Orbital (hier nicht gezeigt) entspricht. Prozentual trägt er 3 – 5% zur Orbitalenergie ΔE_{orb} bei.

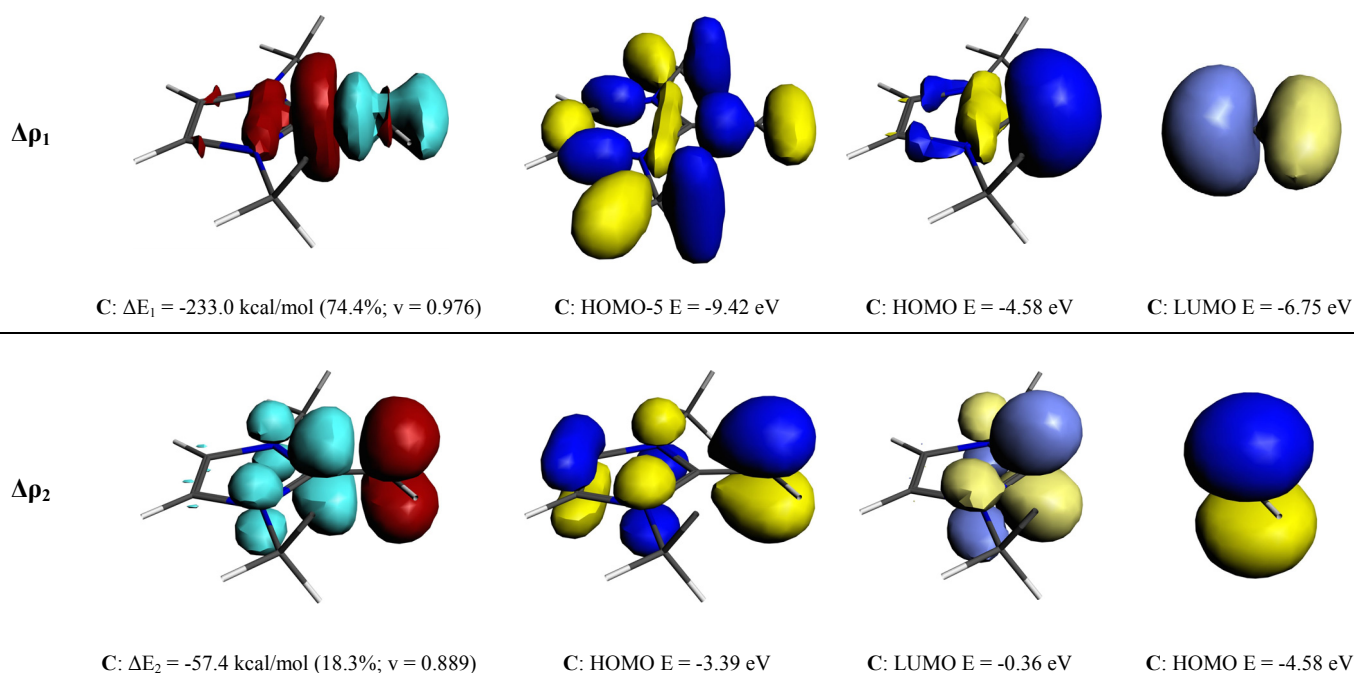


Abbildung 43: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **7C_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden NHC und die (CH_2) -Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.004; $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

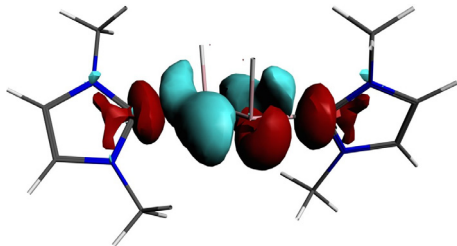
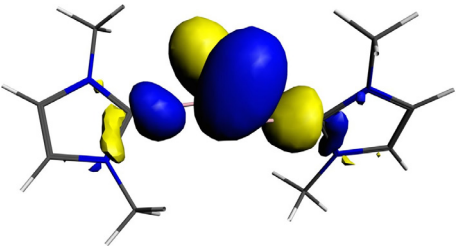
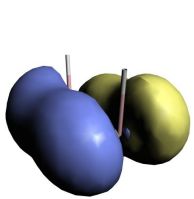
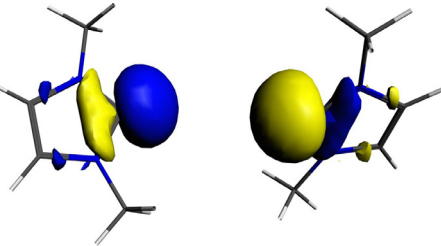
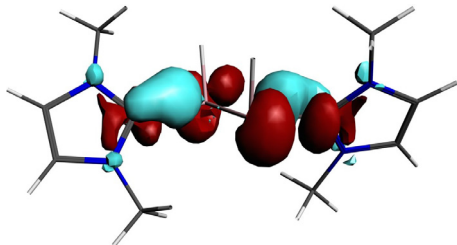
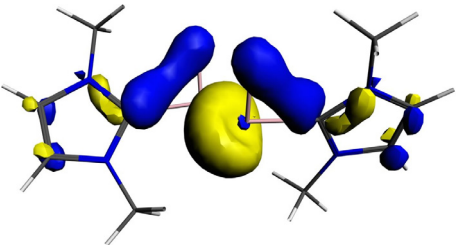
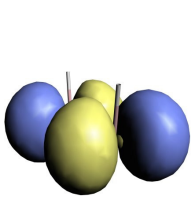
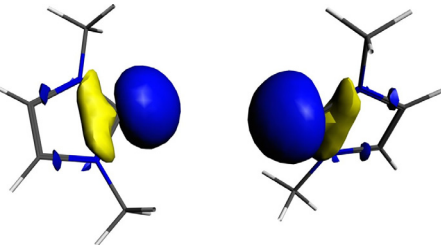
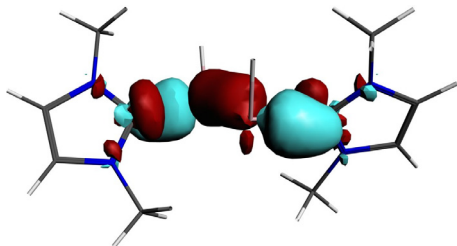
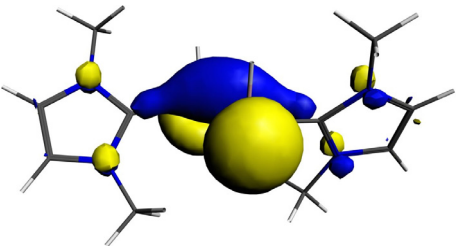
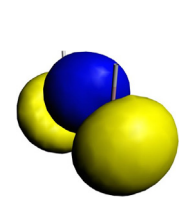
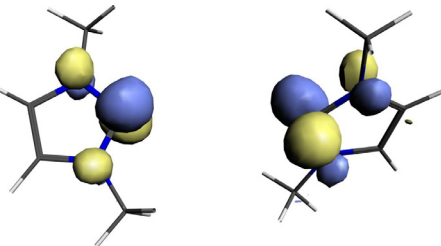
Im linearen **7C_NHC** erfolgt die σ -Donierung des Liganden-HOMO (Abbildung 43) in das energetisch unter dem HOMO liegende σ -LUMO von CH_2 . Das resultierende Molekülorbital ist das energetisch tief liegende HOMO-5, welches in auffallend großem Maße ebenfalls über den Liganden delokalisiert ist. Die $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{CH}_2)$ σ -Donierung entspricht dem Hauptanteil von

74.4% des Orbitalterms, während 18.3% auf die π -Rückdonierung $(\text{NHC}) \leftarrow (\text{CH}_2)$ des EH_2 -HOMOs mit π -Symmetrie in das π -LUMO des Liganden zurückzuführen sind. Beide Donierungen haben hohe Eigenwerte v , ein Hinweis auf einen kovalenten Charakter.

Die E_2H_2 -Fragmente der Verbindungen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ von $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ wurden im angeregten Referenzzustand berechnet, bei dem das LUMO einem zur E_2H_2 -Ebene senkrecht liegendem π -Orbital entspricht, während das energetisch höher liegende HOMO der $\text{E}-\text{E}-\sigma$ -Bindung zugeordnet werden kann. C_2H_2 liegt in linearer Form im elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ vor^[181], in dem beide 1π -Orbitale und das $2\sigma_g$ -Orbital doppelt besetzt sind. Bei dem berechneten Referenzzustand von C_2H_2 in **5C_NHC** in seiner abgewinkelten Geometrie ist das π -Orbital in der Ebene der Liganden unbesetzt, während das dazu orthogonale π^* -Orbital besetzt ist.

Die einzelnen Energiebeiträge ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} der Donor-Akzeptorbindung in den Dimer-Komplexen **5E_NHC** entsprechen ungefähr dem Doppelten der Monomere $[(\text{NHC})(\text{EH}_2)]$. Auch hier ist die Donor-Akzeptorbindung der Kohlenstoffverbindung **5C_NHC** deutlich stärker als die der Komplexe schwererer Gruppe 14-Atome, was sich ebenfalls in einem anderen Bindungsmodus widerspiegelt. Da sich die Struktur motive von $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ der Gruppe 13- und Gruppe 14-Verbindungen deutlich voneinander unterscheiden, ist ein direkter Vergleich der Energiebeiträge, die an der Bildung der Donor-Akzeptorbindung beteiligt sind, nicht sinnvoll.

Insgesamt spricht dieser Befund für eine sehr ähnliche Bindungssituation wie in den Monomeren. Tatsächlich sind für die Verbindungen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ von $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ (in Abbildung 44 exemplarisch für **5Si_NHC**) zwei der größeren Beiträge zur Orbitalenergie den $(\text{NHC}) \rightarrow (\text{E}_2\text{H}_2) \leftarrow (\text{NHC})$ σ -Donierungen zuzuordnen. Dabei gibt die Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ mit dem höchsten Energiebeitrag von 38.2 – 44.3% die $(+)/(-)$ - σ -Donierung des Liganden-HOMOs in das π -LUMO der E_2H_2 -Einheit wider. Die Bereiche von verarmender Elektronendichte an den Atomen E in $\Delta\rho_1$ weisen dabei auf Beimischung besetzter Orbitale an E_2H_2 hin, die aus dem HOMO–1 stammen. Die Donierung resultiert im Molekülorbital HOMO–6 (HOMO–7 für $\text{E} = \text{Si}$). Die $(+)/(+)$ - σ -Donierung in $\Delta\rho_2$ trägt mit 13.4 – 24.8% deutlich schwächer bei. Sie erfolgt in das LUMO+1 von E_2H_2 , dem zum LUMO antibindenden π^* -Orbital, und ergibt das HOMO–2 des Gesamtmoleküls. Im Vergleich zu den Monomeren **7E_NHC** sind hier die Anteile der π -Rückdonierung $(\text{NHC}) \leftarrow (\text{E}_2\text{H}_2) \rightarrow (\text{NHC})$ in $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$, die für die Komplexe mit $\text{E} = \text{Ge} - \text{Pb}$ zusammen über 30% ausmachen, von größerer Bedeutung. Analog zu den Monomeren erfolgt letztere zum Einen aus den freien Elektronenpaaren im HOMO–1 von E_2H_2 ($\Delta\rho_4$), zum Anderen zusätzlich aus dem HOMO, welches der $\text{E}-\text{E}-\sigma$ -Bindung entspricht ($\Delta\rho_3$).

$\Delta\rho_1$	 <p>Si: $\Delta E_1 = -116.3$ kcal/mol (44.3%; $v = 1.114$) Ge: $\Delta E_1 = -77.2$ kcal/mol (40.4%; $v = 0.868$) Sn: $\Delta E_1 = -49.2$ kcal/mol (38.2%; $v = 0.719$) Pb: $\Delta E_1 = -39.6$ kcal/mol (38.4%; $v = 0.642$)</p>	 <p>Si: HOMO-7 E = -7.12 eV Ge: HOMO-6 E = -6.82 eV Sn: HOMO-6 E = -6.60 eV Pb: HOMO-6 E = -6.43 eV</p>	 <p>Si: LUMO E = -5.25 eV Ge: LUMO E = -4.93 eV Sn: LUMO E = -4.60 eV Pb: LUMO E = -4.12 eV</p>	 <p>Si: HOMO E = -4.19 eV Ge: HOMO E = -4.34 eV Sn: HOMO E = -4.28 eV Pb: HOMO E = -4.34 eV</p>
$\Delta\rho_2$	 <p>Si: $\Delta E_2 = -65.0$ kcal/mol (24.8%; $v = 0.782$) Ge: $\Delta E_2 = -25.7$ kcal/mol (13.4%; $v = 0.651$) Sn: $\Delta E_2 = -21.8$ kcal/mol (16.9%; $v = 0.560$) Pb: $\Delta E_2 = -19.4$ kcal/mol (18.8%; $v = 0.515$)</p>	 <p>Si: HOMO-2 E = -5.54 eV Ge: HOMO-2 E = -5.24 eV Sn: HOMO-2 E = -5.06 eV Pb: HOMO-2 E = -5.00 eV</p>	 <p>Si: LUMO+1 E = -3.06 eV Ge: LUMO+1 E = -3.13 eV Sn: LUMO+1 E = -3.21 eV Pb: LUMO+1 E = -3.09 eV</p>	 <p>Si: HOMO-1 E = -4.34 eV Ge: HOMO-1 E = -4.19 eV Sn: HOMO-1 E = -4.36 eV Pb: HOMO-1 E = -4.40 eV</p>
$\Delta\rho_3$	 <p>Si: $\Delta E_3 = -37.1$ kcal/mol (14.2%; $v = 0.637$) Ge: $\Delta E_3 = -56.2$ kcal/mol (29.4%; $v = 0.724$) Sn: $\Delta E_3 = -33.2$ kcal/mol (25.8%; $v = 0.647$) Pb: $\Delta E_3 = -26.5$ kcal/mol (25.7%; $v = 0.628$)</p>	 <p>Si: HOMO E = -3.10 eV Ge: HOMO E = -3.18 eV Sn: HOMO E = -3.14 eV Pb: HOMO E = -3.02 eV</p>	 <p>Si: HOMO E = -5.04 eV Ge: HOMO E = -4.92 eV Sn: HOMO E = -4.63 eV Pb: HOMO E = -4.39 eV</p>	 <p>Si: LUMO+1 E = 0.01 eV Ge: LUMO+1 E = 0.03 eV Sn: LUMO+1 E = -0.04 eV Pb: LUMO+1 E = -0.04 eV</p>

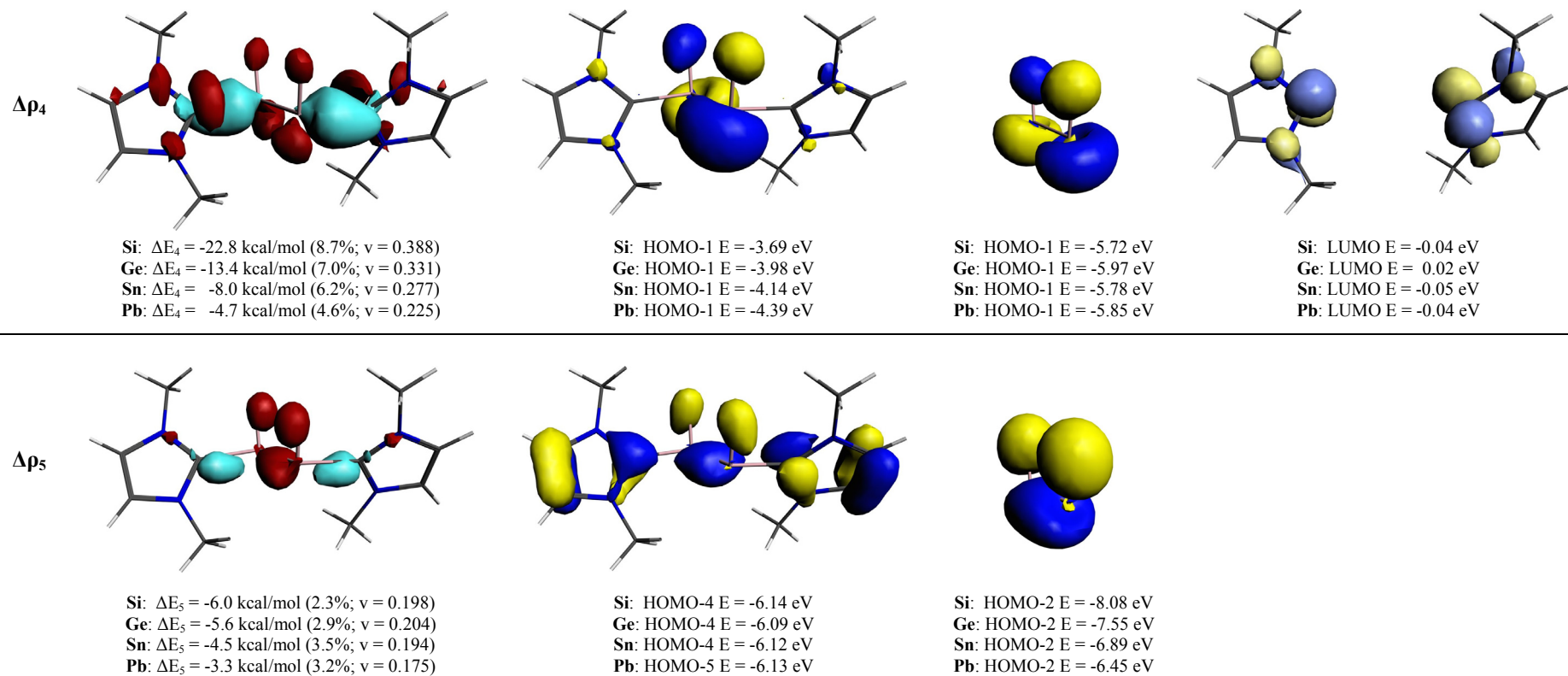


Abbildung 44: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5Si_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

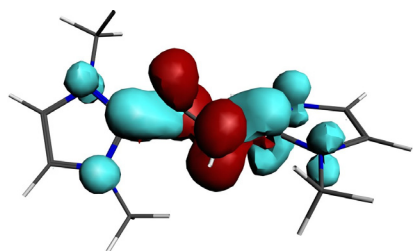
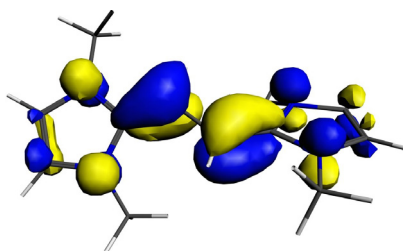
Fragmente sind die Liganden (NHC)₂ und die (E₂H₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho_4$, $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Quantitativ jedoch unterscheiden sich die σ -Donierung und die π -Rückdonierung im Silizium-Komplex **5Si_NHC** von denen der schwereren Komplexe. Hier kann eine deutlichere Dominanz sowohl energetisch als auch in Bezug auf die bei der Bindungsbildung verschobenen Elektronen ($v = 1.114$ und 0.782) der σ -Beiträge im Vergleich zu den π -Beiträgen beobachtet werden. Dies weist auf einen kovalenten Charakter dieser $\text{Si}-\text{C}^{\text{NHC}}$ -Bindung hin.

Die π -Rückdonierung in die in Ringebeine liegenden π -Orbitale in Δp_5 tragen nur minimal zu ΔE_{orb} bei.

Die Bindungsverhältnisse in **5C_NHC** sind sowohl aufgrund des unterschiedlichen Strukturmotivs, bei dem die beiden Wasserstoffatome von der C–C-Bindung aus in unterschiedliche Richtungen zeigen, als auch wegen des anderen elektronischen Referenzzustands von C_2H_2 von denen in den anderen Komplexen $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ verschieden. Der Gesamtanteil der σ -Donierungen macht mit 63.6% energetisch den Hauptbeitrag aus und ist damit mit dem σ -Donierungsbeitrag in **5Si_NHC** vergleichbar, allerdings überwiegt bei $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2\text{H}_2)]$ die (+)/(+)-Donierung. Die betreffenden Akzeptororbitale LUMO und LUMO+1 von C_2H_2 liegen mit den Wasserstoffatomen in einer Ebene und stehen damit senkrecht zu den Akzeptororbitalen der schwereren Homologen. Außerdem liegen sie energetisch mit -5.04 und -9.17 eV deutlich tiefer. Die resultierenden Molekülorbitale HOMO–9 und HOMO–13 liegen energetisch sehr tief, was ebenfalls für eine stark stabilisierende Wirkung dieser Wechselwirkungen spricht. Wie bereits in **7C_NHC** ist auch hier in den Molekülorbitalen eine starke Delokalisierung der Elektronendichte über die Liganden festzustellen. Beide der zugehörigen Deformationsdichten Δp_2 und Δp_3 zeigen Anhäufungen verarmender Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen, sowie hohe Eigenwerte v von 1.276 bzw. 0.987 . Dies spricht wie bereits in den übrigen **5E_NHC** der Gruppe 14 für eine Mischung mit besetzten Fragmentorbitalen an C_2H_2 und deutet auf einen kovalenten Charakter dieser Bindungen hin. Die π -Rückdonierung $(\text{NHC}) \leftarrow (\text{C}_2\text{H}_2) \rightarrow (\text{NHC})$ erfolgt hauptsächlich aus dem C_2H_2 -HOMO der C–C- σ -Bindung in das π -LUMO+1 des Liganden und ist in $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2\text{H}_2)]$ durch den anderen Bindungsmodus einzigartig. Der energetische Anteil dieser Wechselwirkung von 24.2% zur gesamten Orbitalenergie ist vergleichsweise klein, jedoch gibt der entsprechende Eigenwert v von 1.298 an, dass in hohem Maße Elektronendichte verschoben wird. Dadurch resultiert im entsprechenden Molekül-HOMO der Form von $\text{C}-\text{C}^{\text{NHC}}-\pi$ -Bindungen eine hohe Elektronendichte, die über die π -Rückdonierung hinaus kovalenten π -Bindungscharakter aufzeigen könnte. Wie in der entsprechenden Deformationsdichte Δp_1 zu sehen ist, befindet sich am Carben-Kohlenstoff C^{NHC} dadurch auch ein großer Bereich der

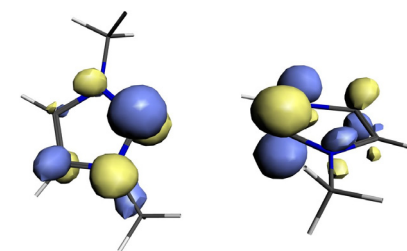
Elektronendichteanreicherung. Dieser könnte durch Abstoßung von den π -Elektronen der Stickstoffatome des NHC maßgeblich dazu beitragen, dass sich der N–C^{NHC}-Abstand auf über 1.4 Å verlängert. Aufgrund der Anordnung der NHC-Ringe, die weniger gegeneinander verdreht sind als in den schwereren **5E_NHC**, ist hier eine bessere Überlappung mit den zu den Ringebenen senkrechten π -Orbitalen in $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_4$ (π -Rückdonierung in das Liganden-LUMO) möglich. Aus der Betrachtung der Orbitale und Deformationsdichten bleibt unklar, warum sich die Liganden nicht perfekt *trans* zur C₂H₂-Einheit und mit den NHC in der Ebene des Mittelfragments anordnen. Die in $\Delta\rho_5$ gezeigte π -Rückdonierung in die in Ringebene liegenden π -Orbitale des NHC trägt nur minimal zu ΔE_{orb} bei.

$\Delta\rho_1$ C: $\Delta E_1 = -172.6$ kcal/mol (24.2%; $\nu = 1.298$)

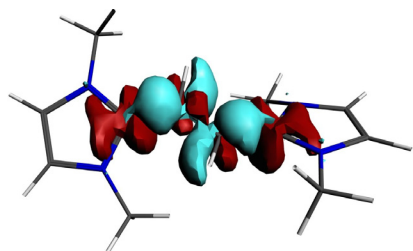
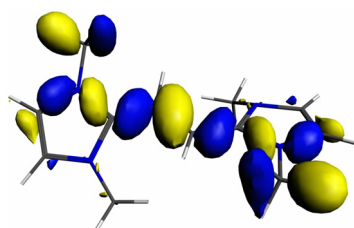
C: HOMO E = -2.47 eV



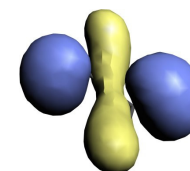
C: HOMO E = -2.23 eV



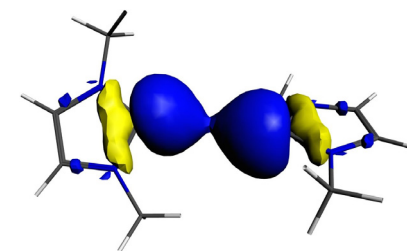
C: LUMO+1 E = -0.29 eV

 $\Delta\rho_2$ C: $\Delta E_2 = -271.6$ kcal/mol (38.2%; $\nu = 1.276$)

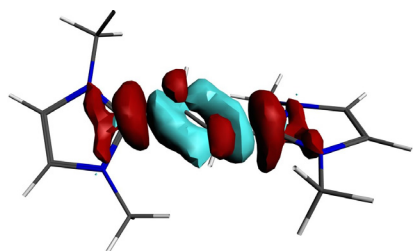
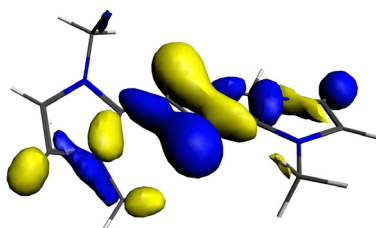
C: HOMO-9 E = -9.11 eV



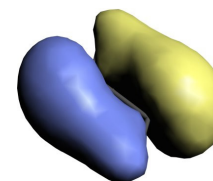
C: LUMO+1 E = -5.04 eV



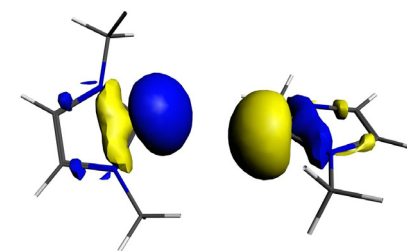
C: HOMO-1 E = -4.40 eV

 $\Delta\rho_3$ C: $\Delta E_3 = -181.0$ kcal/mol (25.4%; $\nu = 0.897$)

C: HOMO-13 E = -9.74 eV



C: LUMO E = -9.17 eV



C: HOMO E = -3.79 eV

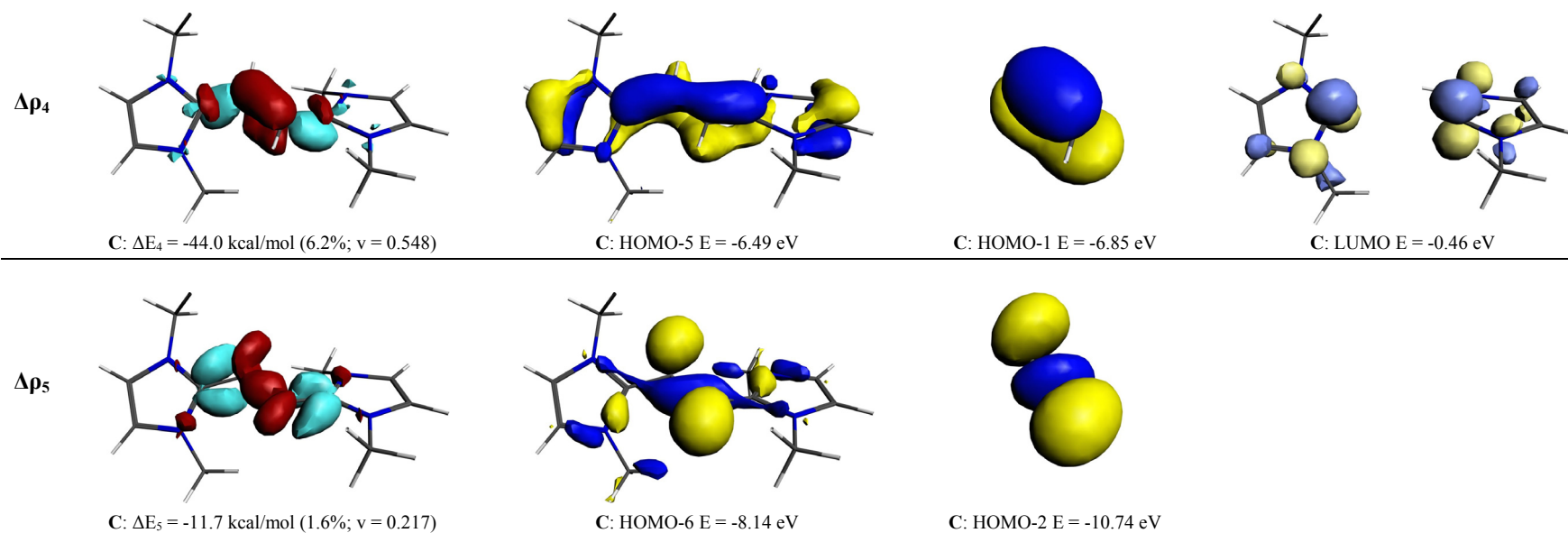


Abbildung 45: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5C_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden $(\text{NHC})_2$ und die (C_2H_2) -Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichten: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Der elektronische Grundzustand der Dimere von Silizium^[182], Germanium^[183], sowie Zinn und Blei^[184] ist der in Abbildung 46 gezeigte $^3\Sigma_g^-$ -Zustand, bei dem die entarteten $1\pi_u$ -Orbitale jeweils einfach besetzt sind. In C_2 sind im Grundzustand beide $1\pi_u$ -Orbitale doppelt besetzt, es liegt ein $^1\Sigma_g^+$ -Zustand^[185] vor. Der für die EDA gewählte Referenzzustand von E_2 für die Atome $E = Si - Pb$ entspricht dem in Abbildung 46 dargestellten Zustand $(1)^1\Delta_g$ mit einem unbesetzten $1\pi_u$ -Orbital, sowie $(2)^1\Delta_g$ für C_2 , bei dem die Elektronen aus dem $1\sigma_u^+$ -Orbital in das $1\pi_g$ angeregt sind.

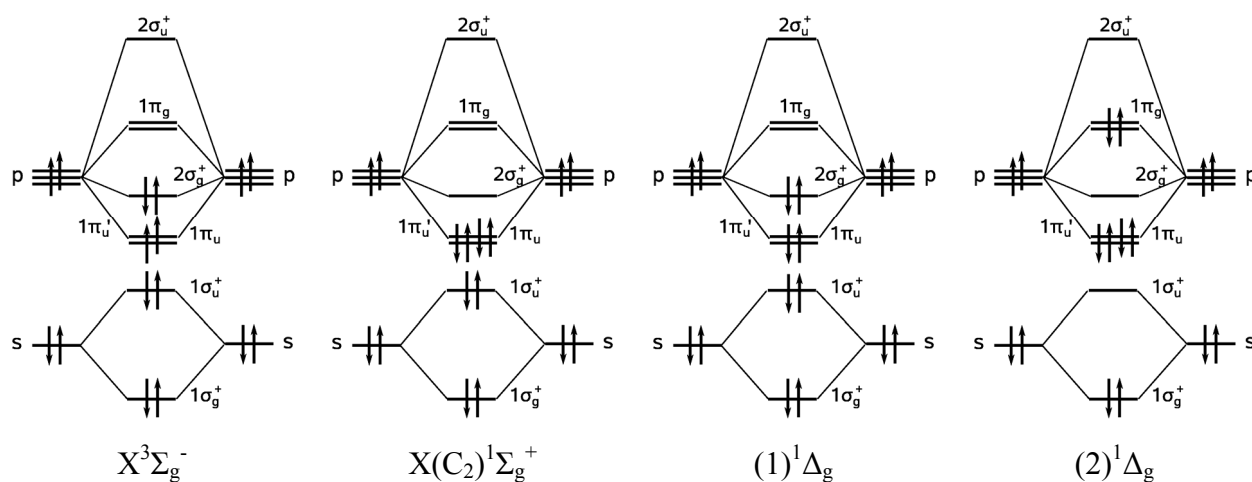


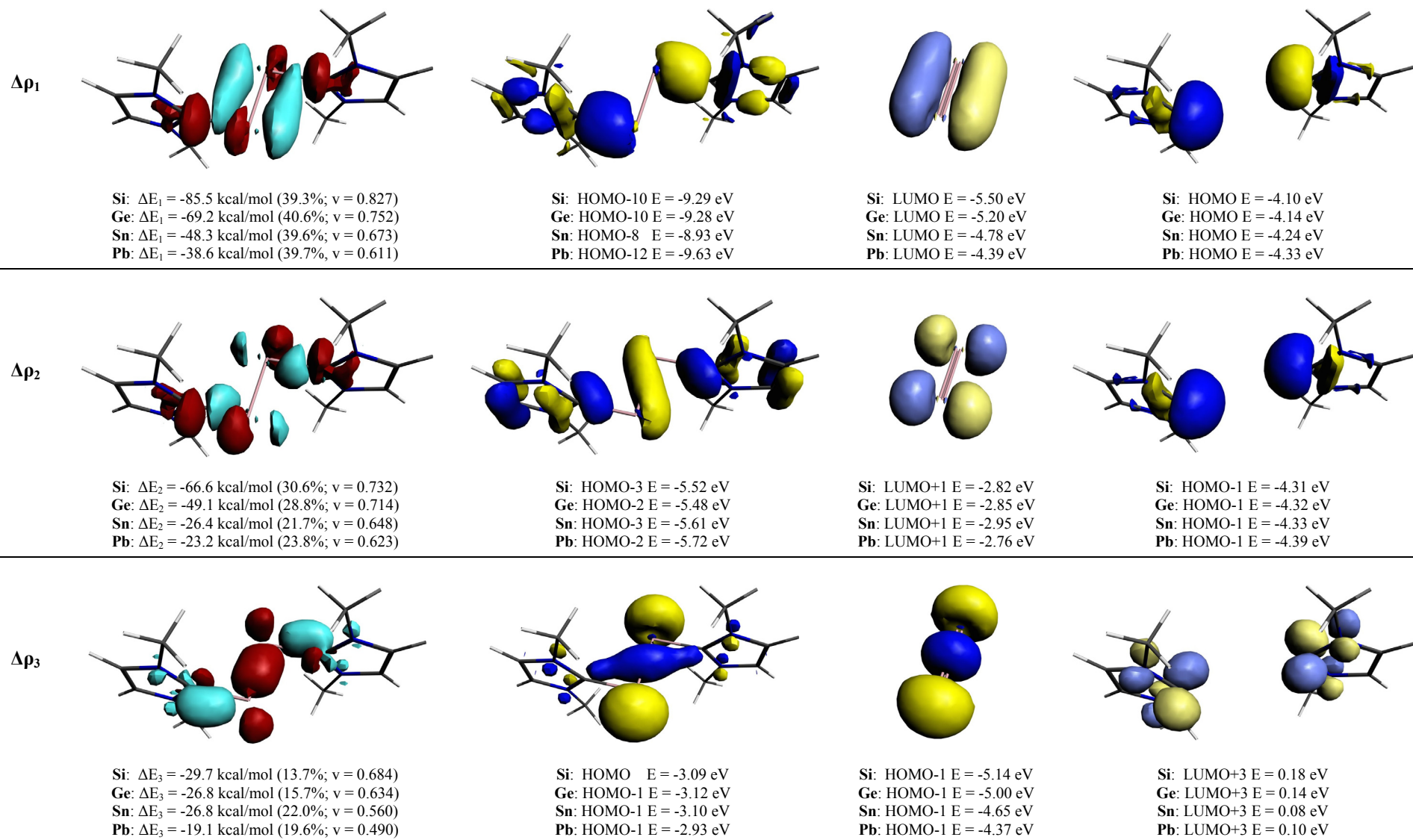
Abbildung 46: Schematische Ansicht der relevanten elektronischen Zustände von E_2 ($E = C - Pb$).

Der Hauptunterschied in den Geometrien der Gruppe 13- und Gruppe 14- $[(NHC)_2(E_2)]$ liegt im Diederwinkel $N-C^{NHC}-E-E$, also der Verdrehung der NHC-Ringe relativ zur E_2 -Einheit. Dies sollte maßgeblichen Einfluss auf die Donierungen und Rückdonierungen zur Bildung der Donor-Akzeptorbindungen haben, da die in der Ringebene liegenden π -Akzeptororbitale energetisch schlechter zugänglich sind als die senkrecht dazu liegenden.

Die Stärke der Donor-Akzeptorbindung, also der Wert der intrinsischen Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} , ist für die Komplexe **6E_NHC** der dritten bis fünften Periode größer für die Gruppe 14-Verbindungen. Der Trend der Donor-Akzeptorstärke verläuft analog zu den Gruppe 13-Komplexen innerhalb der Gruppe 14 sinkend zu schwereren E . Im direkten Vergleich mit den hydrierten Vorgängerkomplexen **5E_NHC** für $E = Si - Pb$ ändert sich die Donor-Akzeptorstärke aber kaum, sie sinkt um nur 0.6 bis 10.0 kcal/mol ab. Dies liegt an lediglich geringen Änderungen der Einzelbeiträge, der repulsiven Pauli-Abstoßung ΔE_{Pauli} und den attraktiven Wechselwirkungsenergien ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} , die auf eine ähnliche Bindungssituation hinweisen.

Im Vergleich zu den Gruppe 13-Carbenkomplexen werden höhere Orbitalenergien der zur Spiegelebene symmetrischen Orbitale ΔE_{ag} und ΔE_{bu} erhalten, die über 90% zu ΔE_{orb} beisteuern. Im Gegensatz zu den Verbindungen der Gruppe 13 sind darin die π -Beiträge der im NHC-Liganden zur Ringebene senkrechten Orbitale enthalten, die energetisch leichter zugänglich sind als ihre orthogonalen Analoga.

Die in Abbildung 47 für **6Si_NHC** exemplarisch gezeigten Deformationsdichten und Molekülorbitale zeigen eine klare Dominanz der σ -Donierungen des Liganden-HOMO und HOMO-1. Die (+)/(-)-Donierung in das energetisch tief liegende π -LUMO von E_2 trägt dabei mit 40% hauptsächlich zur energetischen Stabilisierung bei und resultiert im HOMO-10 für **6Si_NHC** und **6Ge_NHC** bzw. HOMO-8 für **6Sn_NHC** und HOMO-12 für **6Pb_NHC**. Deutlich sind in $\Delta\rho_1$ Bereiche verarmender Elektronendichte an den Atomen E zu erkennen, es erfolgt also auch hier die bereits für die Gruppe 13-[(NHC) $_2$ (E_2)] beobachtete Beimischung des E_2 -HOMO, dem $1\sigma_g^+$ -Orbital. Der Beitrag der (+)/(+)-Donierung in das LUMO+1 von E_2 ($\Delta\rho_2$) liegt bei 20 – 30% der gesamten Orbitalenergie, sinkend zu schwereren [(NHC) $_2$ (E_2)]. Im Gegensatz zu den Gruppe 13-Analoga sind in der Deformationsdichte $\Delta\rho_2$ zusätzlich zur reinen σ -Donierung Bereiche von Elektronendichteverarmung an E zu erkennen, die aus Mischung mit dem $2\sigma_g^+$ -HOMO-1 des Mittelfragments herrühren. Letzteres Orbital ist in den Gruppe 13- E_2 vakant und die zugehörigen Eigenwerte v dadurch für die Gruppe 13-Verbindungen geringer. Durch die Verdrehung der NHC-Ringe um 90° im Vergleich zu den Gruppe 13-Komplexen erfolgt der Hauptteil der π -Rückdonierung aus einem anderen Orbital, nämlich dem HOMO-1 der E-E- σ -Bindung (HOMO für E = Pb) des Dimers in das LUMO+3 von NHC. Das resultierende Molekül-HOMO-1 (HOMO für E = Si) entspricht einer E-E- σ -Bindung, zeigt aber außerdem Charakter freier Elektronenpaare an E. Weitere kleinere Teile von jeweils unter 10% Energiebeitrag von π -Rückdonierung erfolgen aus dem E_2 -HOMO-2 ($1\sigma_u^+$) in das Liganden-LUMO, sowie vom π -HOMO (HOMO-1 für E = Si) in energetisch hoch liegende unbesetzte π -Orbitale von NHC, die innerhalb der Ringebene liegen. Signifikante Beiträge der (NHC) \rightarrow (E_2) \leftarrow (NHC) π -Donierung wie in den Gruppe 13-[(NHC) $_2$ (E_2)] sind bei den Komplexen der Gruppe 14 nicht vorhanden.



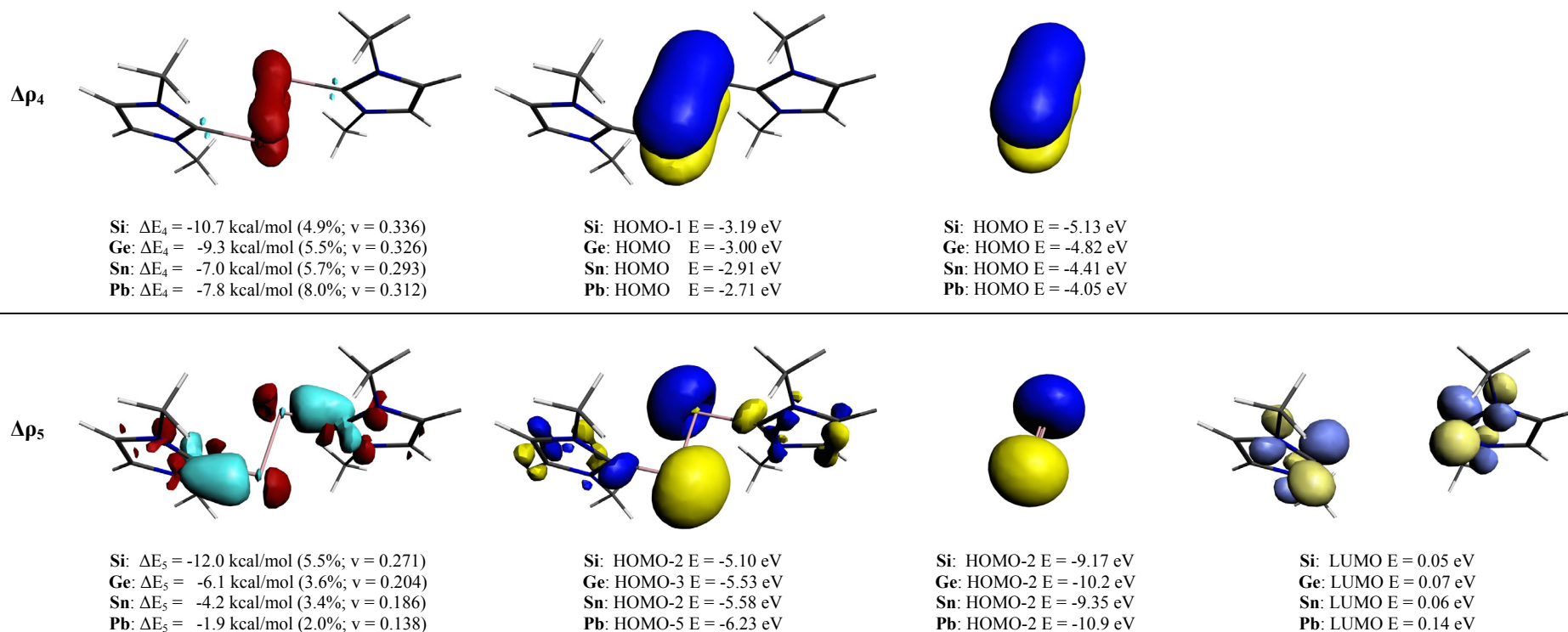


Abbildung 47: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6Si_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

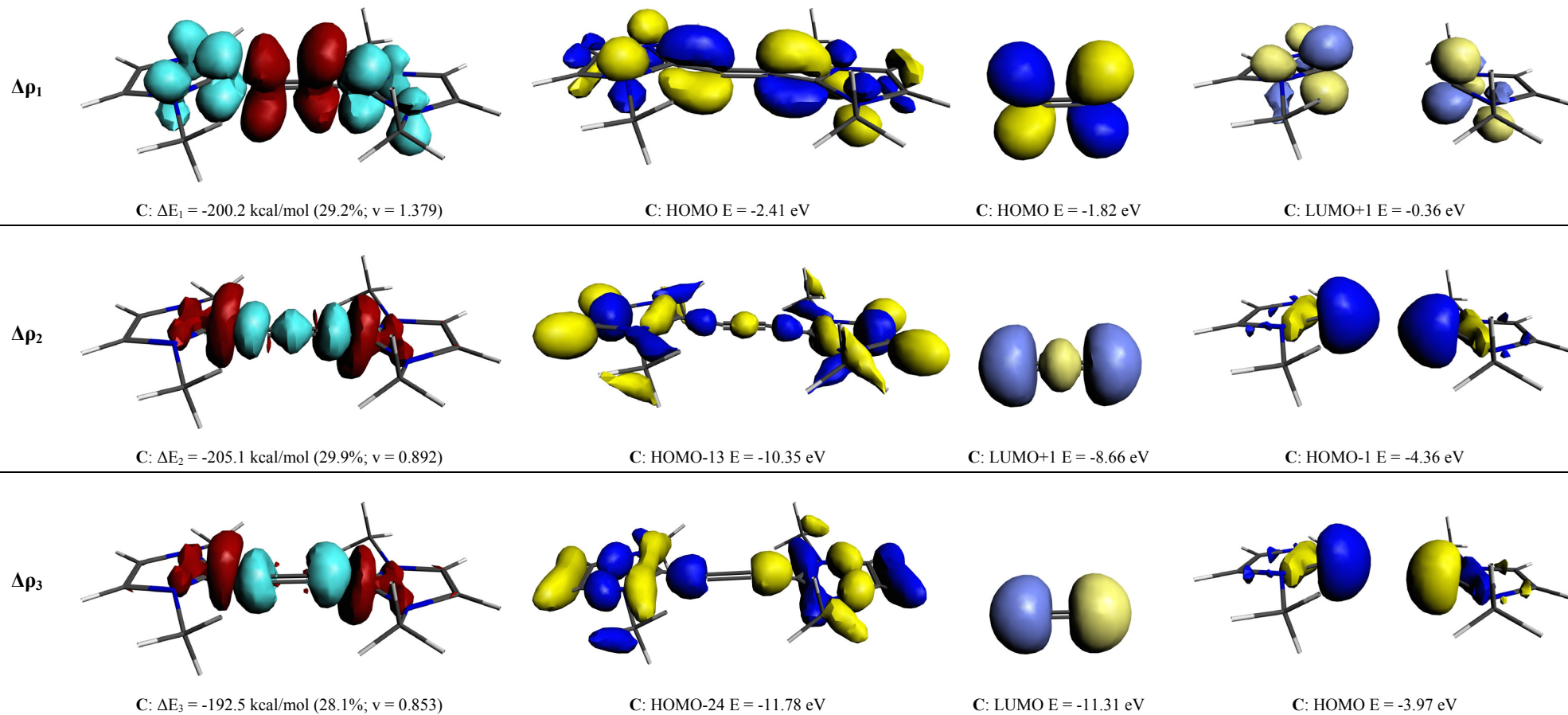
Fragmente sind die Liganden (NHC)₂ und die (E₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$, $\Delta\rho_4$: 0.002; $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} der Donor-Akzeptorbindung in **6C_NHC** ist mit -647.8 kcal/mol mehr als doppelt so groß wie die des Gruppe 13-Analogons $[(\text{NHC})_2(\text{B}_2)]$ und repräsentiert damit eine enorm starke $\text{C}^{\text{NHC}}\text{-C}$ -Bindung. Außerdem weist die hohe Orbitalenergie ΔE_{orb} , die 68.0% der attraktiven Wechselwirkungsenergien ausmacht, auf einen stark kovalenten Charakter dieser Bindung hin. Zur Bindungsbildung aus freiem C_2 und freien NHC-Liganden müsste das C_2 -Fragment vom Grundzustand in den Referenzzustand $(2)^1\Delta_g$ angeregt werden, in dem das für die C-C-Bindung antibindende $1\pi_g$ -Orbital besetzt ist. Für diese Anregung werden 434.0 kcal/mol (optimiert auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau) benötigt. Durch die optimale und energetisch stabilisierende Wechselwirkung des C_2 -Fragments mit den NHC-Liganden kann dies erreicht werden. Die in Abbildung 45 gezeigten Deformationsdichten und Molekül-, sowie Fragmentorbitale zeigen drei Hauptbeiträge zur Orbitalenergie, die mit jeweils ca. -200 kcal/mol insgesamt 87.4% von ΔE_{orb} ausmachen. Durch den hoch angeregten Referenzzustand von C_2 sind die beiden σ -LUMOs von sehr niedriger Energie (-11.31 bzw. -8.66 eV). In letztere erfolgen die $(+)/(+)\text{-}\sigma$ -Donierung ($\Delta\rho_2$) und die $(+)/(-)\text{-}\sigma$ -Donierung ($\Delta\rho_3$), die in den ebenfalls energetisch sehr tief liegenden Molekülorbitalen HOMO-13 und HOMO-23 resultieren. Auffallend groß ist außerdem der Beitrag der π -Rückdonierung aus dem energetisch hoch liegenden C_2 -HOMO, einem antibindenden $\text{E-E-}\pi^*$ -Orbital, in das LUMO+1 des NHC-Liganden. Dabei wird in $\Delta\rho_1$ eine große Menge Elektronendichte zu den Carben-Kohlenstoffatomen verschoben ($v = 1.379$). Durch die Abstoßung dieser π -Elektronen von denen der Stickstoffatome kommt es zur oben beschriebenen Verlängerung der N-C^{NHC} -Bindung. Eine ähnlich gute Orbitalüberlappung kommt bei der π -Rückdonierung aus dem C_2 -HOMO-1, das einer C-C- π -Bindung entspricht, in das LUMO von NHC zustande. Die relative Lage der Energieniveaus dieser Orbitale führt zwar immer noch zu einer energetisch starken, allerdings im Vergleich mit $\Delta\rho_1$ wesentlich schwächeren Stabilisierung mit einem Beitrag zu ΔE_{orb} von nur 6.2%. Das resultierende HOMO-6 des Gesamtkomplexes **6C_NHC** zeigt eine Delokalisierung der C-C- π -Bindung zu den Carben-Kohlenstoffen. Um etwa die Hälfte schwächer ist die in $\Delta\rho_5$ zu sehende π -Rückdonierung des zweiten besetzten $\text{C}_2\text{-}1\pi_u$ -Orbitals in das in NHC-Ringebene liegende π -Akzeptororbital des Liganden. Die enorme Größe dieser Rückdonierungen, sowohl in ihrem energetischen Beitrag zu ΔE_{orb} als auch in der Menge der verschobenen Elektronendichte, führt zu einer sehr kurzen $\text{C}^{\text{NHC}}\text{-C}$ -Bindung von 1.348 Å mit π -Bindungscharakter.

Außerdem von Interesse im Fall von $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2)]$ sind weitere Grenzorbitale, die die C-C- und $\text{C}^{\text{NHC}}\text{-C}$ -Bindung charakterisieren. Diese sind in Abbildung 48 (unten) dargestellt und zeigen große Ähnlichkeit zu den bereits vorgestellten Molekülorbitalen von **6C_NHC**. Es fällt auf, dass

bezüglich der C–C-Bindung für jedes der unterschiedlichen Molekülorbitale ein weiteres von ähnlichem Charakter auftaucht. Dies liegt an der starken Delokalisierung der Elektronen über die Liganden in diesem fast planarem System und den daraus resultierenden möglichen Resonanzstrukturen.

Die Frage, warum $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2)]$ nicht vollständig planar ist, kann durch die Orbitalbeiträge nicht gänzlich erklärt werden, da die gute Überlappung der π -Orbitale für eine planare Struktur spricht. Möglicherweise spielt die erhöhte Elektronendichte an den Ligandenatomen C^{NHC} und N eine Rolle, die zu einer Abwinkelung der an Stickstoff gebundenen CH_3 -Reste führt. Ein Hinweis darauf ist die Aufweitung des $\text{C}^{\text{NHC}}\text{--C--C}$ -Winkels auf 178.8° bei Berechnung der analogen Struktur von $[(\text{NHC}^{\text{H}})_2(\text{C}_2)]^{[169]}$.



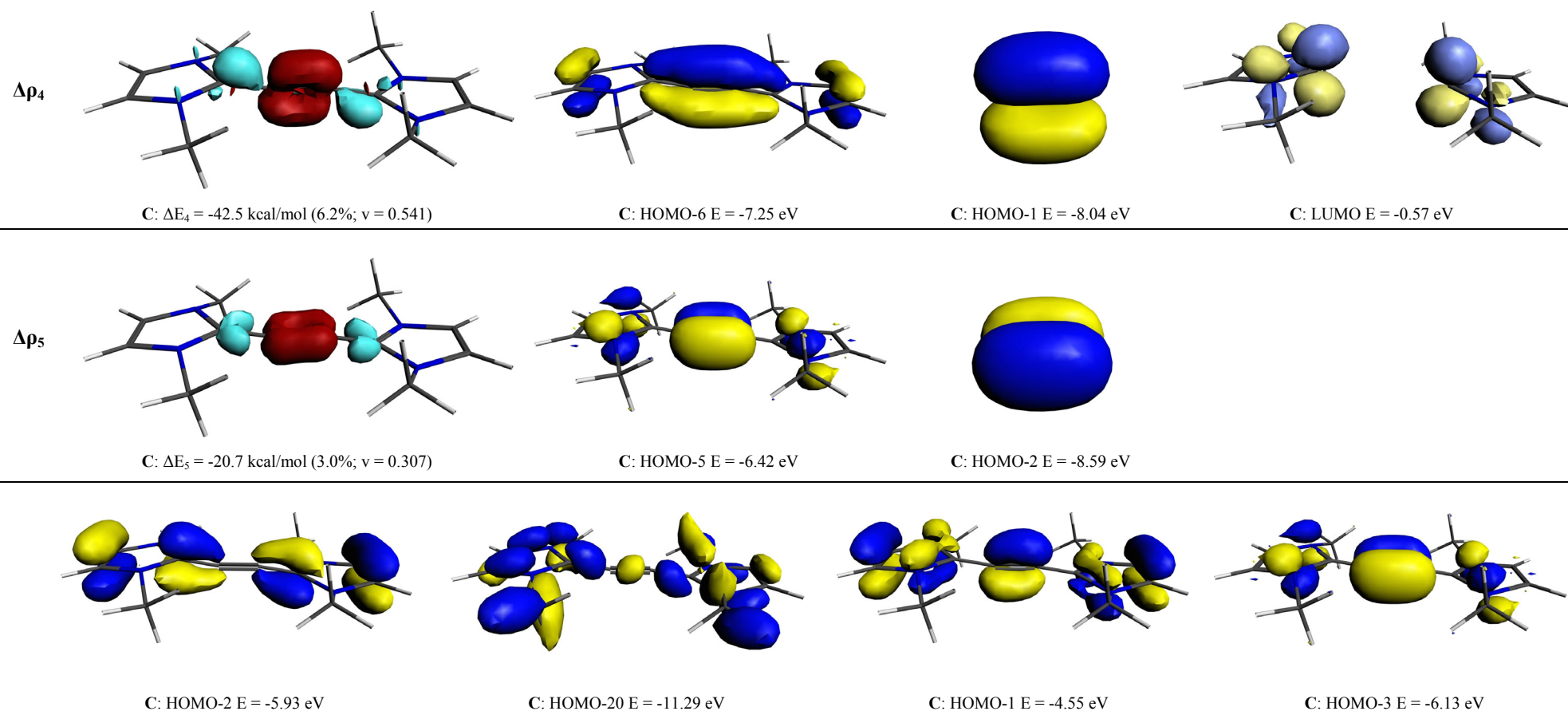


Abbildung 48: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6C_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (NHC)₂ und die (C₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichten: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

5.3.1.2.2 NBO-Analyse

In Tabelle 17 und Tabelle 18 sind die mithilfe der NBO-Analyse ermittelten Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der Bindungen E–E, E–H, E–C^{NHC} und C^{NHC}–N, sowie die Partialladungen der beteiligten Bindungsatome gezeigt.

Tabelle 16: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der E–E-, E–H-, E–C^{NHC}- und C^{NHC}–N-Bindungen von **5E_NHC** bis **7E_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	E-E	E-H	E-C ^{NHC}	C ^{NHC} -N
NHC	-	-	-	1.27
7C_NHC	-	0.93	1.61	1.09
7Si_NHC	-	0.91	1.00	1.20
7Ge_NHC	-	0.91	0.90	1.22
7Sn_NHC	-	0.88	0.72	1.25
7Pb_NHC	-	0.88	0.63	1.27
5C_NHC	1.15	0.90	1.54	1.07/1.08
5Si_NHC	0.90	0.91	0.99	1.18
5Ge_NHC	0.82	0.91	0.90	1.20
5Sn_NHC	0.80	0.88	0.75	1.22/1.23
5Pb_NHC	0.79	0.87	0.68	1.23/1.24
6C_NHC	2.13	-	1.57	1.05
6Si_NHC	1.70	-	0.88	1.19
6Ge_NHC	1.68	-	0.83	1.21
6Sn_NHC	1.71	-	0.71	1.22
6Pb_NHC	1.72	-	0.65	1.23

Ähnlich zu den Gruppe 13-Komplexen ergibt sich für alle E–H-Bindungen ein Bindungsindex von etwa 0.9, der sich vom Hydrierungsgrad unabhängig verhält und nur innerhalb der Gruppe zu schwereren Homologen minimal sinkt. Auch die Ladung der Wasserstoffatome verhält sich für verschiedene Hydrierungsgrade sehr ähnlich, jedoch sind sie deutlich positiver als in den Gruppe 13-Verbindungen. Gleichzeitig werden für die Heteroatome E stärker negative Ladungen ermittelt, die für die Gruppe 14-Verbindungen **5E_NHC** sogar um den Neutralpunkt liegen. Dies führt im Vergleich zur Gruppe 13 zu einer stärkeren Polarität für die Kohlenstoffverbindungen **7C_NHC** und **5C_NHC**, die ebenfalls wie ihre Bor-Analoga über keine hydridischen, sondern protische Wasserstoffe verfügen. Aufgrund der Tatsache, dass die Elektronegativität von Kohlenstoff (2.6) signifikant höher ist als die von Wasserstoff (2.2), ist dieser Befund allerdings nicht überraschend. Für die schwereren Komplexe ist die Polarität der E–H-Bindungen für E der Gruppe 14 insgesamt geringer, was ebenso mit der geringeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Wasserstoff und den Elementen der Gruppe 14 erklärt werden kann. Neben der Sonderstellung der Kohlenstoffkomplexe fällt für letztere Effekte ein weiterer Trend auf, der von

den Elektronegativitäten abweicht. So verhalten sich die Polaritäten bzw. die Bindungsindizes der E–H-Bindung für leichtere Verbindungen mit E = Si und Ge sowie für schwerere Homologe mit E = Sn und Pb nahezu identisch. Dies weist darauf hin, dass neben der Elektronegativität, die innerhalb der Gruppe 14 schwächere Schwankungen aufweist als innerhalb der Gruppe 13, die Atomgröße von E ein ausschlaggebender Faktor für die Polarität dieser Bindung ist.

Die Ladungsdonierung der NHC-Liganden, sowie der Bindungsindex der E–C^{NHC}-Bindung zeigen im Gegensatz dazu unterschiedliche Werte für die Komplexe verschiedener Gruppe 14-Elemente. Die Bindungsindizes der E–C^{NHC}-Bindung sind für die Kohlenstoffverbindungen deutlich höher als für die schwereren Komplexe und deuten mit 1.54 bis 1.61 auf eine Mehrfachbindung hin. Anzeichen für diese Sonderstellung der C–C^{NHC}-Bindung konnten bereits in den EDA-Untersuchungen und in den abweichenden Strukturtypen gefunden werden. Die Bindungsindizes der übrigen Gruppe 14-Komplexe befinden sich im Bereich einer Einfachbindung und zeigen einen leichten Abfall bei sinkendem Hydrierungsgrad, sowie einen stärkeren Einbruch zu Komplexen schwererer Heteroatome E von 1.00 in [(NHC)(SiH₂)] bis zu 0.65 in [(NHC)₂(Pb₂)]. Die Stabilisierung des freien Elektronenpaares auf Kosten der π -Rückdonierung, die in der EDA beobachtet werden konnte, ist möglicherweise ein Grund dafür.

Tabelle 17: NBO-Ladungen der (E_mH_n)-Einheit (m: 1, 2; n: 2, 0), des Gruppe 14-Atoms E, der Hydrid-Wasserstoffe und des Carben-Kohlenstoffes von **5E_NHC** bis **7E_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	(E _m H _n)	E	H	C ^{NHC}
NHC	-	-		0.04
7C_NHC	-0.27	-0.70	0.21	0.30
7Si_NHC	-0.19	0.15	-0.17	0.06
7Ge_NHC	-0.24	0.10	-0.17	0.12
7Sn_NHC	-0.27	0.24	-0.26	0.14
7Pb_NHC	-0.29	0.26	-0.27	0.17
5C_NHC	-0.45	-0.43	0.21	0.29
5Si_NHC	-0.30	0.03	-0.18	0.05
5Ge_NHC	-0.41	-0.03	-0.18	0.11
5Sn_NHC	-0.42	0.05	-0.26	0.12
5Pb_NHC	-0.45	0.08	-0.30	0.14
6C_NHC	-0.28	-0.14	-	0.19
6Si_NHC	-0.28	-0.14	-	0.04
6Ge_NHC	-0.37	-0.18	-	0.10
6Sn_NHC	-0.35	-0.17	-	0.10
6Pb_NHC	-0.34	-0.17	-	0.12

Die C^{NHC}–E-Bindungsindizes für die Gruppe 14-Komplexe sind in allen Fällen größer als die der entsprechenden Gruppe 13-Verbindungen gleicher Periode. Dies gilt sowohl für Vergleiche von Verbindungen mit gleichem Hydrierungsgrad wie beispielsweise dem Komplex **5Si_NHC** mit

dem Gruppe 13-Analogon **5Al_NHC**, als auch für Vergleiche von Verbindungen mit der gleichen Elektronenanzahl im Mittelfragment, beispielsweise dem Komplex **5Si_NHC** mit der höher hydrierten Gruppe 13-Verbindung **4Al_NHC**. Dieser Befund spricht für einen kovalenteren Charakter der Donor-Akzeptorbindung in den Gruppe 14-Komplexen, was auch durch die höheren Werte in ΔE_{orb} bzw. ΔE_{int} in der EDA gestützt wird.

Die negative Ladung der E_mH_n -Fragmente zeigt in allen Fällen eine Ladungsdonierung von den NHC-Liganden. Anders als in den Gruppe 13-Komplexen ist für die Komplexe des in der zweiten Periode liegenden Kohlenstoffs keine signifikant negativere Ladung als in den übrigen Gruppe 14-Komplexen festzustellen. Dies zeigt die deutlich stärkeren π -Rückdonierungseigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, sowohl im Vergleich zu den Bor-Analoga als auch zu den schwereren Homologen, die die Ladungsverschiebung der starken σ -Donierung kompensieren können. Mit abnehmendem Hydrierungsgrad sinkt die Möglichkeit die Ladung über die Wasserstoffatome zu delokalisieren und damit auch der Anteil donierter Ladung für die wasserstoffarmen Verbindungen. Zu den Fragmenten E_mH_n mit größeren und damit besser polarisierbaren E ist ein Anstieg zu beobachten. Die E_2 -Fragmente der Verbindungen **6E_NHC** der Gruppe 14 sind nicht isoelektronisch zu denen der Gruppe 13. Daher ist es nicht verwunderlich, dass in der dritten bis fünften Periode der Betrag der donierten Ladungen der Gruppe 14-Atome E deutlich größer ist als in den Komplexen der Gruppe 13. Wie bereits in der EDA beschrieben, erfolgt durch die andere Anordnung der NHC-Ringe relativ zum E_2 -Fragment die π -Rückdonierung aus anderen Fragmentorbitalen, für die in der EDA deutlich geringere Eigenwerte v für die Menge der verschobenen Elektronendichte ermittelt werden konnten als bei den $[(NHC)_2(E_2)]$ der Gruppe 13. Ein alternativer Vergleich mit den isoelektronischen **5E_NHC** der Gruppe 13 zeigt, dass dort etwas mehr Ladung doniert wird als in den **6E_NHC** der Gruppe 14. Aufgrund verschiedener Bindungsmodi und unterschiedlichen Möglichkeiten der Ladungsdelokalisierung in Fragmenten unterschiedlichen Hydrierungsgrades ist eine Interpretation an dieser Stelle aber schwierig.

Der bereits beschriebene Effekt der Schwächung der $C^{\text{NHC}}\text{-N}$ -Bindung durch die starke π -Rückdonierung aus dem C_2 -Fragment spiegelt sich in den im Vergleich zu freiem NHC ($WBI_{\text{CN}} = 1.27$) verminderten Bindungsindizes der $C^{\text{NHC}}\text{-N}$ -Bindung von 1.05 – 1.09 wider.

Die Bindungsindizes der E-E-Bindung von **5E_NHC** für E = Si – Pb von 0.79 bis 0.90 und von **6E_NHC** für E = Si – Pb von 1.68 bis 1.70 spiegeln gut die durch Betrachtung der Grenzorbitale in Abbildung 44 und Abbildung 47 erwartete Bindungssituation von einer Einfach- bzw. einer Zweifachbindung wider. Die in einem anderen Bindungsmodus vorliegenden

Kohlenstoffkomplexe haben mit 1.15 für **5C_{NHC}** und 2.13 für **6C_{NHC}** Bindungsindizes, die wesentlich höher liegen und über die Einfach- bzw. Zweifachbindung hinausgehen. Sie korrelieren damit mit den zuvor beobachteten C–C-Bindungsabständen (Abbildung 41), die für eine C–C-Bindung ebenfalls in diesen Bereichen liegen.

Zur weiteren Analyse der Bindungssituation der Gruppe 14-NHC-Komplexe wurde basierend auf den bisherigen Erkenntnissen über die elektronische Struktur der E–E- und E–C^{NHC}-Bindungen die Lewis-Struktur mittels NBO untersucht. Zunächst wurden die Standardparameter der NBO angewendet und in Fällen, in denen die resultierende Lewis-Struktur vom bisherigen Bindungsverständnis abwich, testweise mit vorgegebener Lewis-Struktur gerechnet. Die Ergebnisse mit geringerer Restdichte sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Die E–C^{NHC}-Bindung ist für alle Gruppe 14-Komplexe von E = Si – Pb in Richtung des Carben-Kohlenstoffs polarisiert. Die Polarisierung verhält sich vom Hydrierungsgrad unabhängig und ist etwas schwächer bei leichteren E (74.7% an C^{NHC} in [(NHC)(SiH₂)]), während sie zu schwereren E stärker ausgeprägt ist (82.2% an C^{NHC} in [(NHC)₂(Pb₂)]). Die E–C^{NHC}-Bindung kann in diesen Fällen also als eine am Liganden polarisierte Donor-Akzeptorbindung beschrieben werden. Dieser Trend entspricht den Beobachtungen, die für die analogen Bindungen der Gruppe 13-Komplexe gemacht werden konnten. Wie bereits in der EDA-NOCV gesehen, findet die σ -Donierung in ein EH₂-Orbital mit π -Symmetrie statt. Da diese Überlappung zum Einen durch kleinere Winkel zwischen der Ringebene und der EH₂-Einheit sowie den bei schwereren Elementen größeren Orbitalkoeffizienten begünstigt wird, steigt für die Gruppe 14-Monomere der p-Anteil am Atom E in dieser Bindung deutlich stärker an als bei den Gruppe 13-Analoga.

In den Kohlenstoffkomplexen stellt sich die Situation anders dar. Hier werden in der NBO-Analyse für jede C–C^{NHC}-Bindung der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen zwei Bindungsortbitale ermittelt. Eine der jeweiligen Bindungen ist mit 99.4 – 99.9% p-Anteil an beiden Kohlenstoffatomen C und C^{NHC} einer π -Bindung zuzuordnen. Sie ist zum Hauptanteil am Kohlenstoffatom des C_mH_n-Fragments lokalisiert, was im Hinblick auf Entstehung dieser Bindung durch π -Rückdonierung besetzter Mittelfragmentorbitale plausibel ist. Mit abnehmendem Hydrierungsgrad sinkt diese Lokalisierung an C von 60.9% in [(NHC)(CH₂)] auf bis zu 52.1% in [(NHC)₂(C₂)] und korreliert damit mit den in der EDA-NOCV festgestellten Elektronendichteverchiebungen und energetischen Stabilisierungen durch die π -Rückdonierung. Die zweite Bindung ist zu etwa gleichen Teilen an beiden Kohlenstoffatomen C und C^{NHC} lokalisiert. Die Hybridisierung an C^{NHC} ist dabei in allen Fällen zwischen sp und sp², während am

Kohlenstoffatome des Mittelfragments für die hydrierten Verbindungen eine klare sp^2 -Hybridisierung vorliegt, die zu **6C_NHC** nur noch sp -Charakter aufweist.

Tabelle 18: NBO Ergebnisse der E-E- und E-C^{NHC}-Bindungen **5E_NHC** bis **7E_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	Orbital	Besetzung bindend	Besetzung antibindend	% (E)	% s(E)	% p(E)	% (C)	% s(C)	% p(C)
7C_NHC	C-C ^{NHC}	1.98	0.01	46.8	36.2	63.8	53.3	43.6	56.4
	C-C ^{NHC}	1.99	0.41	60.9	0.0	99.9	39.1	0.0	99.9
7Si_NHC	Si-C	1.96	0.02	25.3	13.4	85.8	74.7	43.4	56.6
	Si	1.76			55.5	44.5			
7Ge_NHC	Ge-C	1.96	0.02	24.1	8.8	90.8	75.9	42.5	57.5
	Ge	1.85			67.2	32.7			
7Sn_NHC	Sn-C	1.95	0.02	20.5	5.7	94.0	79.5	40.1	59.9
	Sn	1.93			74.9	25.1			
7Pb_NHC	Pb-C	1.94	0.02	18.9	3.0	96.7	81.1	38.7	61.3
	Pb	1.97			83.9	16.1			
5C_NHC	C-C	1.97	0.01	50.0	36.3	63.6			
	C-C ^{NHC}	1.98	0.02	48.0	35.0	64.8	52.0	43.5	56.4
	C-C ^{NHC}	1.91	0.43	57.3	0.1	99.9	42.7	0.0	99.9
5Si_NHC	Si-Si	1.78	0.02	50.0	13.7	86.0			
	Si	1.74			55.4	44.5			
	Si-C	1.95	0.04	25.2	14.3	85.0	74.8	44.7	55.3
5Ge_NHC	Ge-Ge	1.74	0.01	50.0	8.2	91.5			
	Ge	1.86			69.6	30.3			
	Ge-C	1.95	0.03	24.3	9.5	90.1	75.7	43.7	56.3
5Sn_NHC	Sn-Sn	1.74	0.01	50.0	5.4	94.5			
	Sn	1.93			78.0	22.0			
	Sn-C	1.95	0.03	20.9	6.6	93.2	79.1	41.3	58.7
5Pb_NHC	Pb-Pb	1.76	0.01	50.0	3.2	96.7			
	Pb	1.97			87.0	13.0			
	Pb-C	1.94	0.02	19.4	3.4	96.4	80.6	39.9	60.1
6C_NHC	C-C	1.98	0.02	50.0	51.2	48.8			
	C-C	1.90	0.03	50.0	0.0	99.9			
	C-C ^{NHC}	1.98	0.02	48.6	48.4	51.6	51.5	41.5	58.5
	C-C ^{NHC}	1.86	0.47	52.1	0.5	99.4	47.9	0.3	99.7
6Si_NHC	Si-Si	1.86	0.01	50.0	0.0	99.4			
	Si-Si	1.74	0.01	50.0	16.1	82.8			
	Si	1.85			73.8	26.1			
	Si-C	1.95	0.04	22.8	10.5	88.5	77.2	45.0	54.9
6Ge_NHC	Ge-Ge	1.87	0.01	50.0	0.0	99.7			
	Ge-Ge	1.73	0.00	50.0	11.5	87.8			
	Ge	1.90			81.3	18.6			
	Ge-C	1.94	0.03	22.7	7.5	91.9	77.3	43.6	56.4
6Sn_NHC	Sn-Sn	1.90	0.01	50.0	0.0	99.8			
	Sn-Sn	1.75	0.00	50.0	9.1	90.8			
	Sn	1.94			86.4	13.6			
	Sn-C	1.94	0.03	19.2	5.3	94.4	80.8	41.6	58.4
6Pb_NHC	Pb-Pb	1.90	0.01	50.0	0.0	99.8			
	Pb-Pb	1.78	0.00	50.0	6.1	93.8			
	Pb	1.97			91.5	8.5			
	Pb-C	1.94	0.03	17.8	3.0	96.8	82.2	40.3	59.7

Anstatt der zweiten $E-C^{NHC}$ -Bindung weisen alle Komplexe der Elemente $E = Si - Pb$ ein freies Elektronenpaar an E auf, dessen s-Charakter zu schwereren E und der damit verbundenen besser werdenden Stabilisierung der kernnahen s-Orbitale durch den Effekt des inerten Elektronenpaares stark ansteigt. Außerdem nimmt dieser s-Charakter an E mit sinkendem Hydrierungsgrad zu, wobei er zu den unhydrierten Spezies **6E_NHC** sprunghaft ansteigt. Dort sind keine Wasserstoffatome anwesend, deren Bindung zu den Atomen E p-Charakter aufweist wie im HOMO-1/HOMO-2 von Si_2H_2 (Abbildung 44).

Für alle **5E_NHC** der Gruppe 14 liegt in der NBO-Analyse eine E-E-Einfachbindung vor. Gegenläufig zum Verhalten des s-Charakters der freien Elektronenpaare an E steigt für die E-E-Bindung der p-Anteil an E von 63.3% in $[(NHC)_2(C_2H_2)]$ zu 96.7% im Blei-Homologen stark an. Die Dominanz des p-Anteils in dieser Bindung wird durch die Form des E_2H_2 - bzw. Komplex-HOMOs in Abbildung 44 (HOMO-2 bzw. HOMO-6 für $E = C$ in Abbildung 45) verdeutlicht, welches die E-E- σ -Bindung maßgeblich darstellt und aus dem im E_2 -Fragment besetzten $2\sigma_g^+$ -Orbital entsteht. Eine ähnliche Bindungssituation konnte im unhydrierten Gruppe 13-Komplex $[(PMe_3)_2(In_2)]$ (HOMO in Abbildung 33) festgestellt werden.

In der Lewis-Struktur der Verbindungen **6E_NHC** der Gruppe 14 ergibt die NBO-Analyse in allen Fällen eine Doppelbindung, von denen eine nahezu 100%igen p-Charakter an den Atomen E aufweist und somit als π -Bindung interpretiert werden kann. Die zweite Bindung verhält sich mit steigendem p-Charakter an E zu schwereren Homologen für die Komplexe **6E_NHC** mit $E = Si - Pb$ analog zu den einfach hydrierten Vorläufern $[(NHC)_2(E_2H_2)]$. Das entsprechende Fragmentorbital des Mittelfragments HOMO-1 (HOMO für $E = Pb$) und Molekülorbital des Gesamtkomplexes HOMO-1 (HOMO für $E = Si$) in Abbildung 47 zeigen in dieser σ -Bindung ebenfalls eine zu **5E_NHC** analoge Bindungssituation. Im fast linearen Molekül $[(NHC)_2(C_2)]$ liegt eine eindeutige sp-Hybridisierung an C vor.

5.3.1.2.3 EDA-NOCV der E-E-Bindung

Die E-E-Bindung wurde mittels EDA-NOCV untersucht, zu deren Zweck die Gruppe 14-Moleküle **5E_NHC** und **6E_NHC** in zwei äquivalente Fragmente $[(NHC)(EH)]$ bzw. $[(NHC)(E)]$ geteilt wurden. Die Fragmente verfügen über ungepaarte Elektronen, daher werden in der EDA-NOCV entsprechend α - und β -Elektronendichten erhalten, deren äquivalente Energiebeiträge ΔE aufsummiert wurden. In den $[(NHC)(EH)]$ -Fragmenten der Komplexe mit $E = Si - Pb$ wurde ein Dublett-Zustand gewählt, in dem das energetisch höchste Grenzorbital von π -Symmetrie einfach

besetzt ist (Abbildung 49 exemplarisch für $E = \text{Si}$). Für den in Abbildung 50 gezeigten Komplex **5C_NHC** ist die Fragmentbesetzung umgekehrt gewählt, einfach besetzt ist das tieferliegende σ -Orbital. Das Fragment $[(\text{NHC})(E)]$ des in Abbildung 51 gezeigten Komplexes **6Si_NHC** und seiner schwereren Homologen mit $E = \text{Ge} - \text{Pb}$ wurde für die EDA-NOCV im Triplett-Zustand berechnet. Beide einfach besetzten Orbitale sind π -symmetrisch. Aus technischen Gründen konnte eine EDA-NOCV von der Minimumsstruktur von **6C_NHC** nicht durchgeführt werden. Alternativ wurde die in Abbildung 52 gezeigte lineare Geometrie verwendet, die kein Minimum auf der PES darstellt und 1.6 kcal/mol über der optimierten Geometrie liegt. Aufgrund der geringen geometrischen und energetischen Abweichung eignet sich die Struktur zum qualitativen und quantitativen Vergleich mit den Komplexen der übrigen Gruppe 14-Elemente. Dies kann aber keinen Aufschluss darüber geben, warum $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2)]$ nicht gänzlich linear ist. Der elektronische Zustand des Fragments $[(\text{NHC})(\text{C})]$ ist ein Triplettzustand, bei dem an C das in der Ringebene liegende π -Orbital sowie das σ -Orbital einfach besetzt sind. Die Ergebnisse der EDA-NOCV sind in Tabelle 19 gezeigt.

Tabelle 19: EDA-NOCV-Ergebnisse der E-E-Bindung von **5E_NHC** und **6E_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{EH})]$ im Dublett-Zustand und die $[(\text{NHC})(E)]$ im Triplett-Zustand. Alle Werte in kcal/mol.

	5E_NHC	6E_NHC
E = C	D	T
ΔE_{int}	-132.7	-229.0
ΔE_{Pauli}	248.4	238.3
ΔE_{elstat}	-163.1 (42.8%)	-150.7 (32.2%)
ΔE_{orb}	-218.0 (57.2%)	-316.7 (67.8%)
E = Si	D	T
ΔE_{int}	-45.9	-61.6
ΔE_{Pauli}	153.2	182.9
ΔE_{elstat}	-98.0 (49.2%)	-116.8 (47.8%)
ΔE_{orb}	-101.1 (50.8%)	-127.7 (52.2%)
E = Ge	D	T
ΔE_{int}	-37.2	-54.2
ΔE_{Pauli}	121.5	176.6
ΔE_{elstat}	-85.9 (54.1%)	-124.4 (53.9%)
ΔE_{orb}	-72.9 (45.9%)	-106.4 (46.1%)
E = Sn	D	T
ΔE_{int}	-33.3	-46.2
ΔE_{Pauli}	98.0	150.1
ΔE_{elstat}	-77.0 (58.6%)	-117.5 (59.9%)
ΔE_{orb}	-54.3 (41.4%)	-78.8 (40.1%)
E = Pb	D	T
ΔE_{int}	-30.1	-40.6
ΔE_{Pauli}	83.5	145.8
ΔE_{elstat}	-67.7 (59.5%)	-117.4 (63.0%)
ΔE_{orb}	-46.0 (40.5%)	-69.0 (37.0%)

Erneut sind die intrinsischen Wechselwirkungsenergien für die leichten Kohlenstoffkomplexe deutlich größer als für die schwereren Homologen. Beide Komplexe **5C_NHC** und **6C_NHC** zeigen in den attraktiven Wechselwirkungen eine Dominanz des Orbitalterms ΔE_{orb} , was für einen kovalenten Charakter der C–C-Bindung spricht. Tatsächlich zeigen die sterischen Energiebeiträge ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} für beide Kohlenstoffkomplexe sehr ähnliche Werte. Hydrierung bzw. Dehydrierung scheint sich hier maßgeblich auf den Orbitalbeitrag auszuwirken.

Wie zu erwarten sind die intrinsischen Wechselwirkungsenergien für alle Komplexe **6E_NHC** mit höherer Bindungsordnung größer als in den hydrierten Komplexen **5E_NHC**. Wie bereits bei den Gruppe 13-Verbindungen nimmt die E–E-Bindungsstärke zu Komplexen schwererer Atome E hin stetig ab. Des Weiteren ist festzustellen, dass im Fall der Silizium-Komplexe ein ziemlich ausgeglichenes Verhältnis zwischen elektrostatischer und Orbitalenergie vorliegt, der kovalente Charakter der E–E-Bindung jedoch zu schwereren E und zu niedrigerem Hydrierungsgrad geringer wird. Dies liegt möglicherweise an der Ausbildung der freien Elektronenpaare, die zur E–E-Bindungsstärke kaum beitragen.

Dies ist auch bei der Betrachtung der Deformationsdichten von **5Si_NHC** (Abbildung 49) und der schwereren Homologen der Gruppe 14 festzustellen. Zunächst kommt es zur Bindungsbildung der E–E- σ -Bindung (Komplex-HOMO) aus dem Fragment-SOMO. Letzteres hat π -Symmetrie, was mit dem in der NBO gefundenen hohen p-Anteil an E in diesem Bindungsorbital korreliert. Aus dem Fragment-HOMO mit σ -Symmetrie bilden sich freie Elektronenpaare, die den Molekülorbitalen HOMO–1 und HOMO–2 entsprechen. Diese zeigen in der NBO-Analyse zu schwereren E hin steigenden s-Charakter und damit sinkt auch ihr Beitrag zur E–E-Bindung. Dieser ist für $[(\text{NHC})_2(\text{Si}_2\text{H}_2)]$ mit einem energetischen Beitrag von insgesamt 14.2% und Eigenwerten v von 0.145 ($\Delta\rho_2$) bzw. 0.104 ($\Delta\rho_3$) deutlich höher als in den schwereren Komplexen und ist damit ein Grund für die energetische Dominanz des Orbitalterms in der EDA des Siliziumkomplexes.

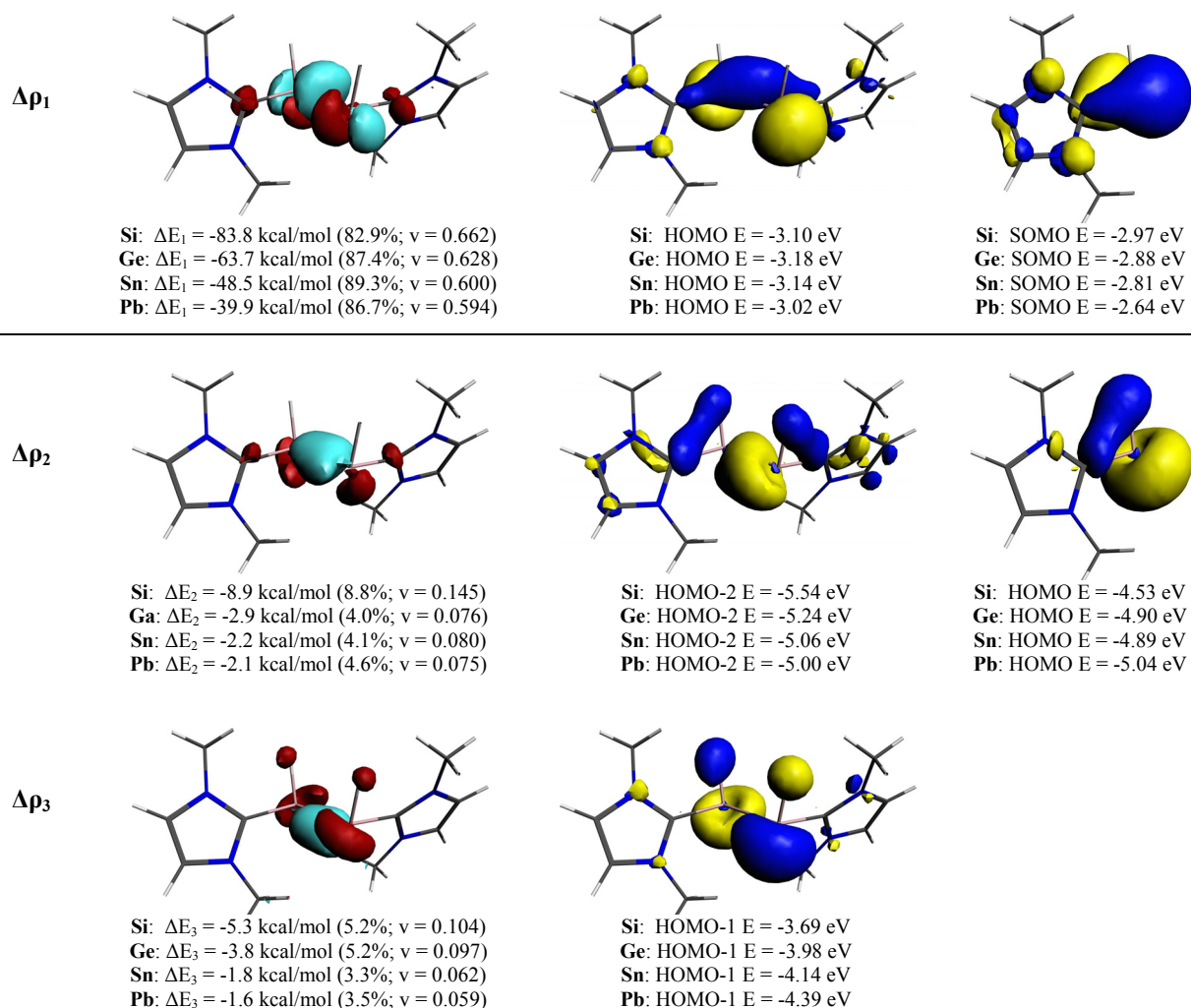


Abbildung 49: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **5Si_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(EH)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Stärkere energetische Stabilisierung wird bei der Bildung der C–C-Bindung in [(NHC)₂(C₂H₂)] durch die einfach besetzten σ -SOMOs der Fragmente in Abbildung 50 erreicht. Das resultierende Molekülorbital ist das energetisch tiefliegende HOMO–6 der C–C- σ -Bindung, dessen Bildung mit -180.8 kcal/mol (82.9%) zum Orbitalterm ΔE_{orb} beiträgt. Zwei schwächere Beiträge von insgesamt 11.6% resultieren aus der Donierung des energetisch über dem SOMO liegenden HOMO von π -Symmetrie, welches in das LUMO+2 am zweiten Fragment doniert.

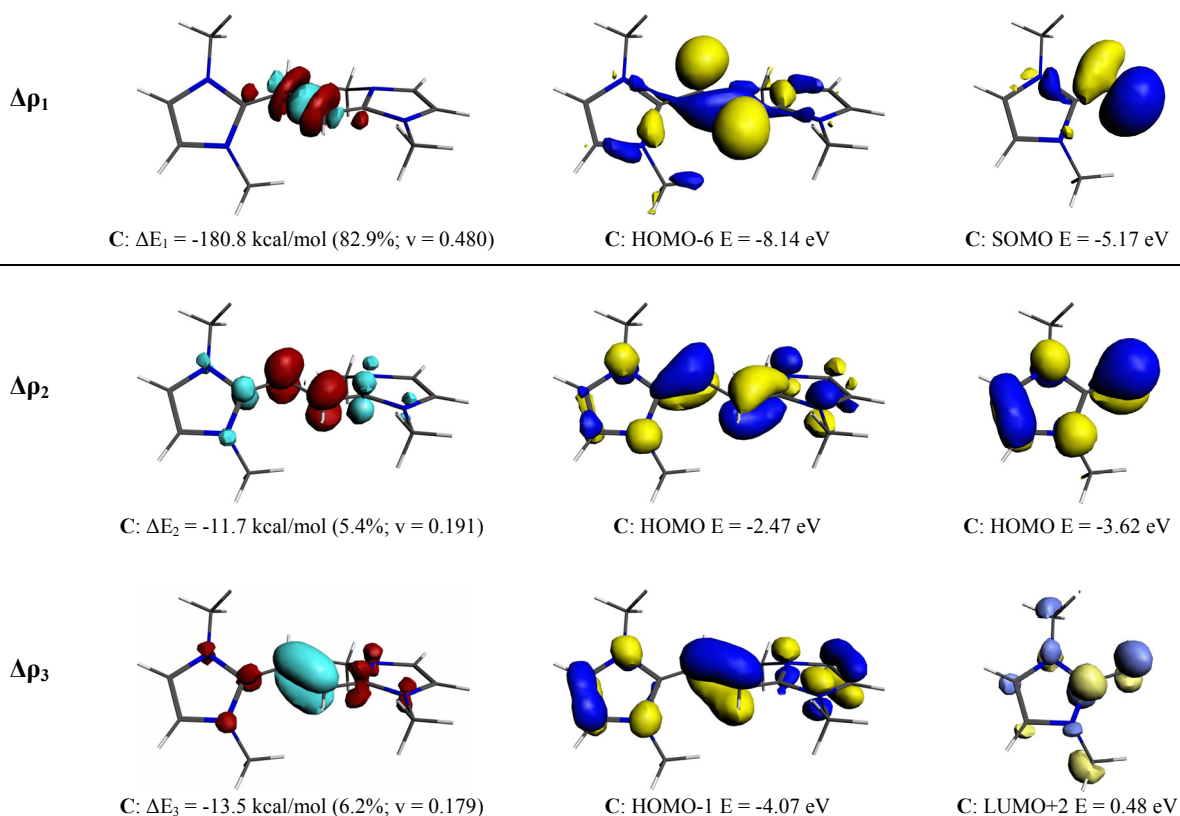


Abbildung 50: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragment-orbitale von **5C_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{CH})]$ im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Bereits in der NBO-Analyse wurde für die Komplexe $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ von $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ eine E-E-Zweifachbindung und je ein freies Elektronenpaar an E gefunden. Die Deformationsdichten für die entsprechende Verbindung (Abbildung 51 exemplarisch für **6Si_NHC**) bestätigt diesen Befund. Zunächst spiegelt die Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ die Bildung der E-E- σ -Bindung im HOMO-1 (HOMO für $\text{E} = \text{Si}$) aus den Fragment-SOMOs (SOMO-1 für $\text{E} = \text{Sn}$, Pb) mit π -Symmetrie die in der NBO gefundene E-E-Bindung mit hohem p-Anteil wider. Diese Bindungsbildung macht mit 65.8 – 71.3% den Hauptanteil des Orbitalterms ΔE_{orb} aus. Die π -Bindung wird aus den Fragment-SOMO-1 (SOMO für $\text{E} = \text{Sn}$, Pb) gebildet und trotz der ähnlichen Menge an verschobener Elektronendichte ist diese Bindungsbildung energetisch weniger stabilisierend. Der Grund dafür ist vermutlich die im Vergleich zur σ -Bindungsbildung schlechtere Überlappung der beiden einfach besetzten Fragmentorbitale. Bei der Ausbildung der freien Elektronenpaare im Molekül-HOMO-2 und -HOMO-3 wird nur sehr wenig Elektronendichte verschoben, die Eigenwerte v liegen hier für fast alle Fälle unter 0.1. Sie erfolgt aus dem Fragment-HOMO, welches einem σ -Orbital entspricht und damit gut mit dem in der NBO gefundenen starken s-Charakter des freien Elektronenpaares korreliert.

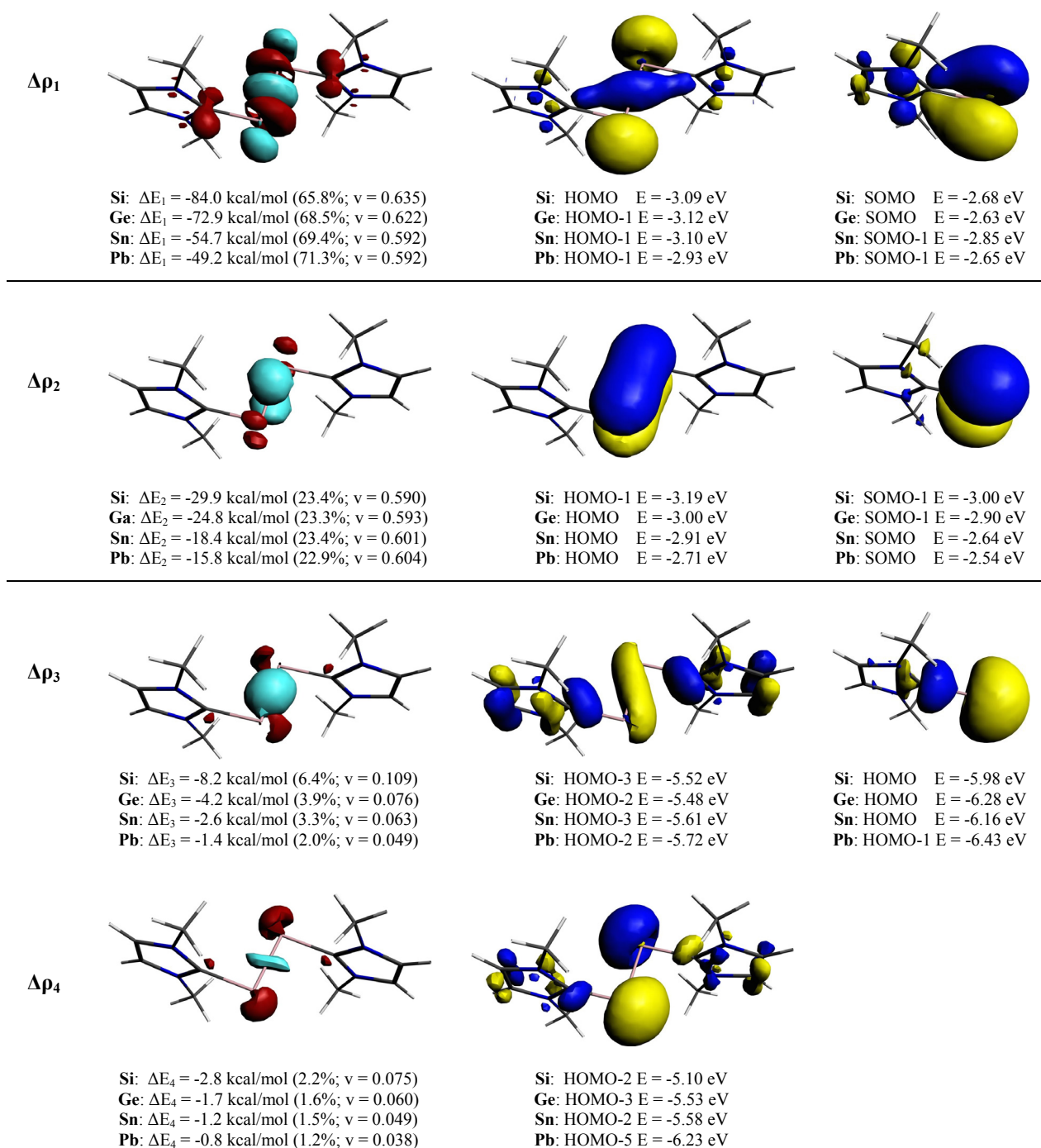


Abbildung 51: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6Si_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{E})]$ im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$: 0.002 und $\Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Den Hauptanteil des Orbitalbeitrags in **6C_NHC** macht in $\Delta\rho_2$ mit -186.9 kcal/mol die Bildung der σ -Bindung (HOMO-13) aus (Abbildung 52), die in diesem Komplex aus dem energetisch tief liegenden SOMO-1 mit σ -Symmetrie resultiert. Bereits in der NBO-Analyse wurde für diese σ -Bindung ein hoher s-Anteil an C beobachtet. Sowohl das beschriebene σ -Fragmentorbital als auch

das in $\Delta\rho_1$ an der π -Bindungsbildung beteiligte Fragment-SOMO mit π -Symmetrie sind entlang der C–C-Bindung zum zweiten Fragment hin ausgerichtet. Das resultierende HOMO–3 entspricht einer C–C- π -Bindung und trägt mit weiteren 25.0% zu ΔE_{orb} bei.

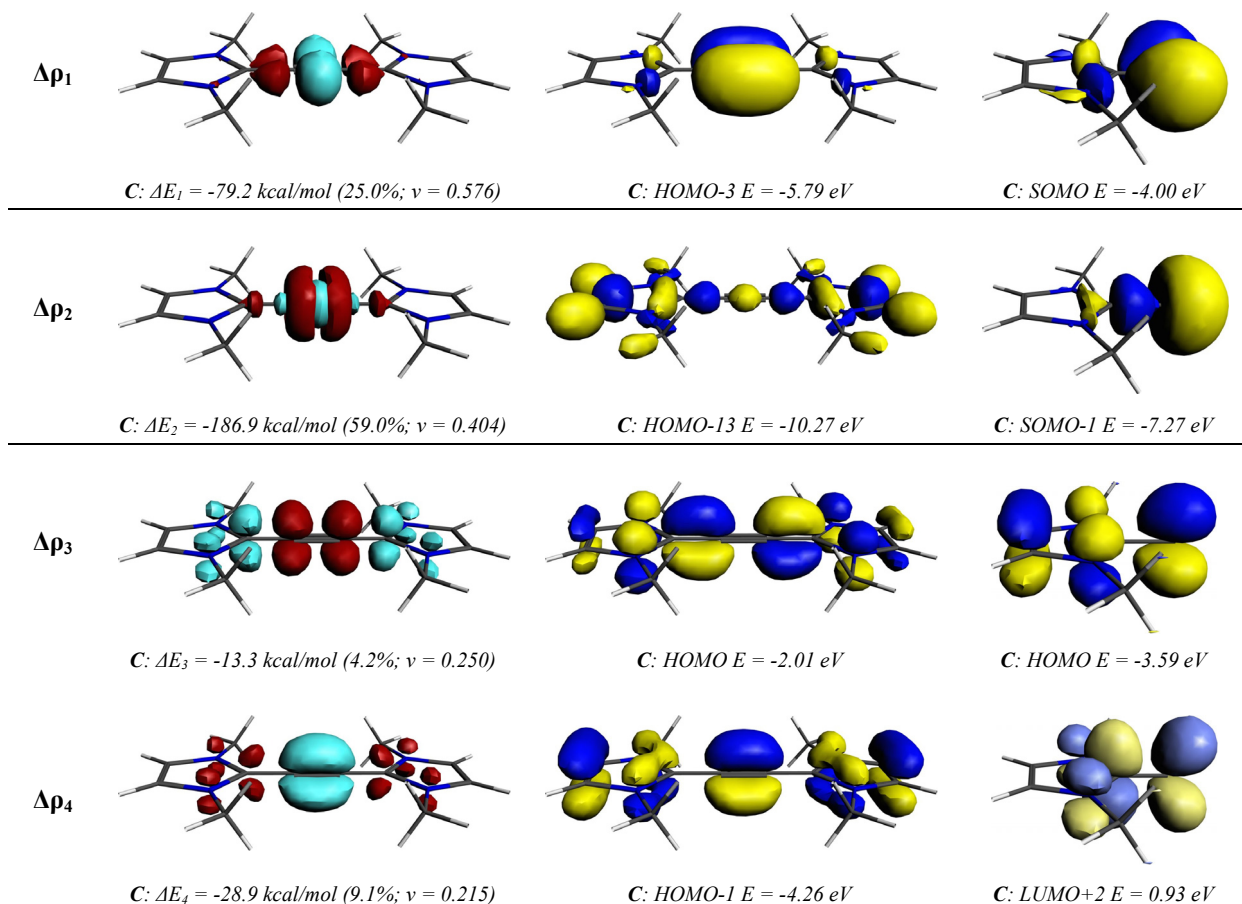


Abbildung 52: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6C_NHC** aus Abbildung 41 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(C)] im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichten $\Delta\rho$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

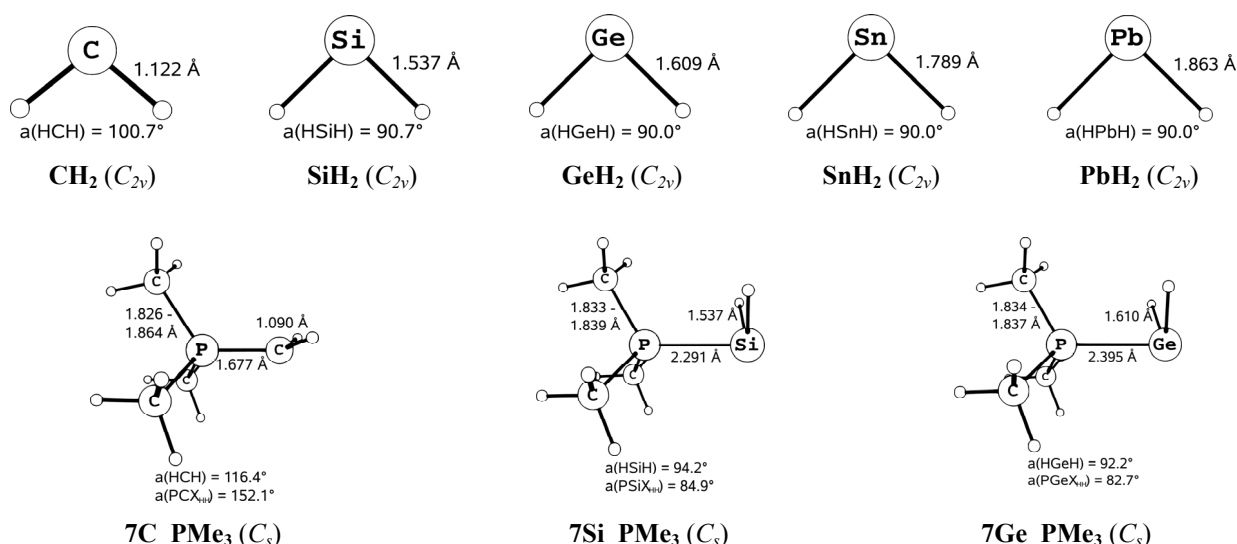
Des Weiteren kommt es hier, wie bereits in **5C_NHC**, nicht zur Ausbildung eines freien Elektronenpaars, welches durch die Stabilisierung der s-Orbitale in schwereren Elementen begünstigt wird. Weitere kleine Energiebeiträge können durch die Wechselwirkung des [(NHC)(C)]-HOMOs mit dem LUMO+2 am zweiten Fragment erhalten werden. Es resultieren die Molekülorbitale HOMO und HOMO–1. Durch diese Ergebnisse der EDA-NOCV wird das Bild einer C–C-Zweifachbindung in **6C_NHC** gestützt. Es wird aber ebenso gezeigt, dass andere Faktoren wie die Donierung des Fragment-HOMOs die Bindung darüber hinaus stärken.

5.3.2 Systeme mit Phosphin-Ligand ($L = \text{PMe}_3$)

5.3.2.1 Geometrien und Energien

In Abbildung 53 sind die optimierten Geometrien der Gruppe 14-Phosphinkomplexe $[(\text{PMe}_3)(\text{EH}_2)]$ und $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$ und die unkomplexierten Verbindungen EH_2 dargestellt. Des Weiteren sind dort Symmetrieeinformationen und die wichtigsten Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkel angegeben.

Die Monomere $[(\text{PMe}_3)(\text{EH}_2)]$ haben C_s -Symmetrie und zeigen allesamt einen von 180° abweichenden Winkel zwischen der E–P-Bindung und der EH_2 -Einheit. Trotzdem zeigt sich für das Kohlenstoffmonomer ein von den schwereren Homologen abweichender Winkel von 152.1° , während sich für die Silizium- bis Bleikomplexe der P–E– X_{HH} -Winkel von 84.9 bis zu 77.0° verkleinert. Der Punkt X_{HH} entspricht dabei dem Mittelpunkt zwischen den beiden H-Atomen. Wie bereits bei den Gruppe 13-Monomeren verkürzt sich der C–P-Abstand bei Komplexbildung der EH_2 mit freiem PMe_3 . Bei den E–H-Bindungen kommt es außer bei $[(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)]$ und $[(\text{PMe}_3)(\text{SiH}_2)]$ zu einer Verlängerung, was ebenfalls für **7Sn_NHC** und **7Pb_NHC** beobachtet werden konnte. Im Vergleich zu den Gruppe 13-Komplexen, für die in allen Fällen eine E–H-Bindungsverkürzung beobachtet wurde, ändert sich bei Komplexbildung der Gruppe 14- EH_2 die Hybridisierung an E nicht.



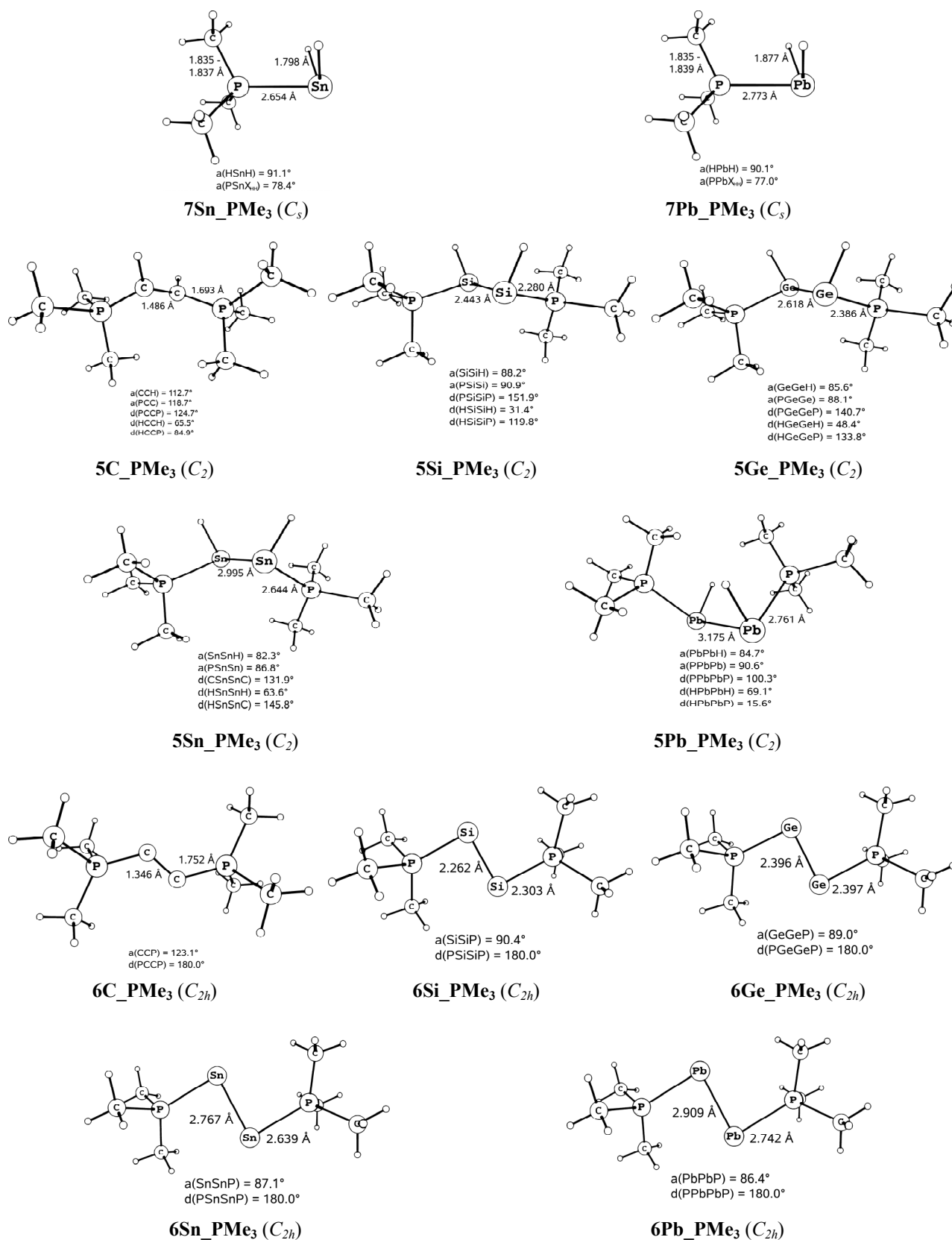


Abbildung 53: Optimierte Geometrien der PMe₃-Komplexe auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°].

Die C_2 -symmetrischen Komplexe **5E_PMe₃** verfügen über eine E_2H_2 -Einheit, deren H–E–E–H-Diederwinkel zwischen 31.4° und 69.1° liegt. Die Wasserstoffatome zeigen also weder in entgegengesetzte Richtungen wie bei den **5E_PMe₃** der Gruppe 13, noch sind sie parallel zueinander wie in den Gruppe 14-NHC-Komplexen. In der relativen Anordnung der PMe_3 -Liganden zur E_2H_2 -Einheit unterscheiden sich die $[(PMe_3)(E_2H_2)]$ qualitativ voneinander. Für keinen der Komplexe stehen die PMe_3 -Liganden perfekt *trans* zueinander. Die Verbindung $[(PMe_3)_2(C_2H_2)]$ ist dabei durch die stumpfen Winkel C–C–H und P–C–C charakterisiert. In den schwereren Homologen, in denen die Elektronen des freien Elektronenpaars einen größeren Raumbereich einnehmen, sind die E–E–H- und P–E–E-Winkel deutlich stärker gestaucht. Für die Bleiverbindung **5Pb_PMe₃** äußert sich dies so extrem, dass zusätzlich der Diederwinkel H–Pb–Pb–C mit 15.4° sehr klein wird, während er für die Komplexe mit E = Si – Sn weit über 100° liegt.

Die PMe_3 -Liganden in den Gruppe 14-**6E_PMe₃** stehen mit einem P–E–E–P-Diederwinkel von 180° alle *trans* zueinander. Die E–E-Bindungen sind hier nur bei den schwereren Homologen mit E = Ge – Pb für die Phosphinkomplexe geringfügig kürzer als in **6E_NHC**. Die E–E–P-Winkel sind für die Komplexe mit E = Si – Pb für beide Ligandensysteme ähnlich, nur in $[(PMe_3)_2(C_2)]$ ist der C–C–P-Winkel mit 123.1° deutlich spitzer als in **6C_NHC** und zeigt damit eine signifikante Abweichung von einer linearen P–C–C–P-Einheit. Bei Dehydrierung der **5E_PMe₃** kommt es in allen Fällen zu einer deutlichen Verkürzung der E–E-Bindung.

Die Reaktionsenergien der Reaktionen **(2b)** – **(6b)** der Gruppe 14-Phosphinkomplexe sind in Tabelle 20 gezeigt. Die ebenfalls aufgeführten Ergebnisse auf MP2/def2-TZVPP- und SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau weichen nicht signifikant von denen auf BP86/def2-TZVPP-Niveau ab. Diskutiert werden nur die freien Gibbs-Energien ΔG , die für Reaktionen bei Raumtemperatur relevant sind.

Die Komplexierungsenergien der Reaktion **(2b)** zeigen für die Phosphinkomplexe denselben Trend $C < Si < Ge < Sn < Pb$ wie die Komplexe mit NHC. Sie sind für die Phosphinkomplexe geringer, aber ebenso in allen Fällen exergonisch. Demnach sind die Donor-Akzeptorbindungen für die Gruppe 14-Phosphinkomplexe schwächer. Besonders groß ist der Unterschied für die Kohlenstoffverbindungen **7C_NHC/7C_PMe₃**, bei denen der unterschiedliche Winkel zwischen der Liganden–E-Bindung und der E_2H_2 -Einheit bereits auf verschiedene Bindungssituationen hindeutet.

Tabelle 20: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien der Reaktionen **(2b)** - **(6b)** aus Abbildung 53 mit $L = \text{PMe}_3$ auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau in Klammern. Alle Werte in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
C	(2b)	-89.5 (-94.3; -86.7)	-85.5 (-90.3; -82.7)	-75.0 (-79.8; -72.2)
C	(3b)	16.4 (11.0; 13.5)	13.2 (7.8; 10.2)	17.8 (12.4; 15.0)
C	(5)	45.8 (55.1; 52.7)	40.2 (49.6; 39.2)	29.8 (47.1; 36.7)
C	(6b)	-116.9 (-122.5; -107.2)	-117.7 (-123.3; 108.0)	-102.4 (-108.0; -92.7)
Si	(2b)	-41.0 (-43.0; -38.5)	-38.6 (-40.7; -36.1)	-28.6 (-30.7; -26.1)
Si	(3b)	-2.1 (-9.6; -5.2)	-2.3 (-9.8; -5.4)	2.5 (-4.9; -0.6)
Si	(5)	21.8 (21.2; 22.5)	20.7 (20.0; 11.3)	11.9 (21.3; 12.5)
Si	(6b)	-62.2 (-74.5; -59.7)	-58.8 (-71.1; -56.3)	-42.8 (-55.1; -40.3)
Ge	(2b)	-35.5 (-40.0; -35.2)	-33.4 (-37.9; -33.1)	-23.9 (-28.4; -23.6)
Ge	(3b)	-6.7 (-16.6; -12.2)	-6.3 (-16.2; -11.8)	-0.3 (-10.2; -5.8)
Ge	(5)	12.8 (13.0; 14.0)	11.5 (11.6; 4.9)	4.8 (12.7; 6.0)
Ge	(6b)	-64.9 (-83.7; -68.6)	-61.5 (-80.3; -65.3)	-43.3 (-62.1; -47.0)
Sn	(2b)	-27.2 (-31.6; -27.7)	-25.3 (-29.7; -25.8)	-15.7 (-20.1; -16.1)
Sn	(3b)	-13.5 (-23.9; -18.9)	-12.4 (-22.7; -17.8)	-8.7 (-19.0; -14.1)
Sn	(5)	4.6 (1.5; 3.6)	5.0 (1.9; -5.6)	-2.5 (4.0; -3.4)
Sn	(6b)	-63.3 (-85.6; -70.6)	-58.0 (-80.3; -65.3)	-42.5 (-64.8; -49.8)
Pb	(2b)	-23.2 (-27.7; -23.8)	-21.5 (-26.0; -22.1)	-12.0 (-16.6; -12.6)
Pb	(3b)	-18.9 (-30.8; -25.9)	-17.4 (-29.2; -24.4)	-12.6 (-24.5; -19.6)
Pb	(5)	-1.1 (-8.9; -6.2)	-0.1 (-7.9; -16.7)	-8.9 (-5.2; -14.0)
Pb	(6b)	-66.4 (-95.1; -79.7)	-60.5 (-89.1; -73.8)	-45.6 (-74.3; -58.9)

Verglichen mit den Carbenkomplexen sind die energetischen Unterschiede der Dimerisierungsreaktion **(3b)** und der Dehydrierung **(5)** sehr gering, sowohl bezüglich der absoluten freien Gibbs-Energien als auch der damit zusammenhängenden Trends. In Verbindung mit der Komplexierungsenergie ergibt sich für die Gesamtreaktion **(6b)** für die Gruppe 14-Phosphinkomplexe aber kein eindeutiger Trend. Mit Ausnahme der Kohlenstoffkomplexe, die mit -102.4 kcal/mol stärker exergonisch sind, liegen die Energien für Reaktion **(6b)** zwischen -42.5 und -45.6 kcal/mol. Damit ist die Reaktion hinsichtlich der Wasserstofffreisetzung zwar energetisch ungünstiger als die der Analoga der NHC-Komplexe, jedoch immernoch günstiger als die Reaktionen der Gruppe 13-Komplexe.

5.3.2.2 Bindungsanalysen

5.3.2.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der EDA der Gruppe 14-Phosphinkomplexe aufgeführt. Zur Analyse der Donor-Akzeptorbindung sind die Komplexe in das zentrale E_mH_n -Fragment und die PMe_3 -Liganden aufgeteilt. Die Besetzung des E_mH_n -Fragments ist jeweils so gewählt, dass sie der

Besetzung im Gesamtsystem entspricht. Die einzelnen Komplexe verfügen über unterschiedliche Symmetrien, die Anteile des Orbitalterms ΔE_{orb} können also nicht direkt miteinander verglichen werden.

Tabelle 21: EDA-Ergebnisse von **5E_PMe₃** bis **7E_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe₃ bzw. (PMe₃)₂ und die (E_mH_n)-Einheit im elektronischen Referenzzustand. Alle Werte in kcal/mol.

	7E_PMe₃	5E_PMe₃	6E_PMe₃
E = C	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-162.5	-255.7	-160.4
ΔE_{Pauli}	316.4	747.3	708.3
ΔE_{elstat}	-172.1 (35.9%)	-401.5 (40.0%)	-356.1 (41.0%)
ΔE_{orb}	-306.8 (64.1%)	-601.5 (60.0%)	-512.5 (59.0%)
$\Delta E_{a'}/a/ag$	-296.7 (96.7%)	-294.4 (49.0%)	-196.2 (38.3%)
$\Delta E_{a''}/b/bg$	-10.1 (3.3%)	307.1 (51.1%)	-4.2 (0.8%)
ΔE_{au}			-17.7 (3.5%)
ΔE_{bu}			-294.5 (57.5%)
E = Si	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-41.3	-84.7	-88.2
ΔE_{Pauli}	119.0	259.7	239.6
ΔE_{elstat}	-82.5 (51.5%)	-175.3 (50.9%)	-164.0 (50.0%)
ΔE_{orb}	-77.8 (48.5%)	-169.1 (49.1%)	-163.9 (50.0%)
$\Delta E_{a'}/a/ag$	-72.7 (93.5%)	-85.5 (50.6%)	-67.9 (41.4%)
$\Delta E_{a''}/b/bg$	-5.1 (6.5%)	-83.6 (49.4%)	-2.0 (1.2%)
ΔE_{au}			-13.8 (8.4%)
ΔE_{bu}			-80.1 (48.9%)
E = Ge	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-36.0	-73.8	-76.7
ΔE_{Pauli}	108.9	232.7	216.4
ΔE_{elstat}	-80.7 (55.7%)	-167.0 (54.5%)	-158.2 (54.0%)
ΔE_{orb}	-64.2 (44.3%)	-139.5 (45.5%)	-134.8 (46.0%)
$\Delta E_{a'}/a/ag$	-59.9 (93.3%)	-69.3 (49.7%)	-55.7 (41.4%)
$\Delta E_{a''}/b/bg$	-4.3 (6.7%)	-70.2 (50.3%)	-1.6 (1.2%)
ΔE_{au}			-12.3 (9.1%)
ΔE_{bu}			-65.2 (48.4%)
E = Sn	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-28.9	-55.7	-61.2
ΔE_{Pauli}	82.1	174.0	167.9
ΔE_{elstat}	-67.3 (60.6%)	-136.5 (59.4%)	-132.9 (58.0%)
ΔE_{orb}	-43.7 (39.4%)	-93.2 (40.6%)	-96.2 (42.0%)
$\Delta E_{a'}/a/ag$	-40.6 (93.0%)	-47.3 (50.8%)	-40.1 (41.7%)
$\Delta E_{a''}/b/bg$	-3.1 (7.0%)	-45.8 (49.2%)	-1.3 (1.3%)
ΔE_{au}			-9.2 (9.5%)
ΔE_{bu}			-45.6 (47.4%)
E = Pb	<i>C_s</i>	<i>C₂</i>	<i>C_{2h}</i>
ΔE_{int}	-24.1	-46.7	-51.2
ΔE_{Pauli}	68.6	146.4	136.6
ΔE_{elstat}	-57.2 (61.8%)	-116.7 (60.3%)	-111.0 (59.1%)
ΔE_{orb}	-35.4 (38.2%)	-76.7 (39.7%)	-76.7 (40.9%)
$\Delta E_{a'}/a/ag$	-32.9 (92.8%)	-40.7 (53.1%)	-32.7 (42.7%)
$\Delta E_{a''}/b/bg$	-2.6 (7.2%)	-36.0 (46.9%)	-0.9 (1.2%)
ΔE_{au}			-7.7 (10.1%)
ΔE_{bu}			-35.4 (46.1%)

Wie bereits bei den Gruppe 14-Carbenkomplexen wurden aufgrund von stark abweichenden Minimumsstrukturen und elektronischen Grundzuständen der E_mH_n -Fragmente keine Dissoziations- und Präparationsenergien berechnet. Die Spiegelebene in den C_s -symmetrischen $[(PMe_3)(EH_2)]$ verläuft durch das Liganden-Phosphoratom und teilt die EH_2 -Einheit.

Wie auch bei den Gruppe 14-NHC-Komplexen sind in den $7E_PMe_3$ von $E = Si - Pb$ die Orbitale gemäß des Grundzustands besetzt. Das in Abbildung 54 höchste besetzte Orbital hat σ -Symmetrie und das LUMO ist ein in der Spiegelebene liegendes π -Orbital. Im Fall von $7C_PMe_3$ in Abbildung 55 ist die Besetzung letzterer beider Orbitale vertauscht, das HOMO liegt damit energetisch über dem LUMO.

Wie bei den NHC-Komplexen erreicht auch hier die Kohlenstoffspezies $7C_PMe_3$ einen deutlich höheren Wert in der intrinsischen Wechselwirkungsenergie und damit eine stärkere Donor-Akzeptorbindung als in den schwereren Homologen. Insgesamt sind die Donor-Akzeptorbindungen der Phosphinkomplexe aber schwächer als die der entsprechenden Carben-Analoga, was bereits für die Gruppe 13-Verbindungen beobachtet werden konnte. Ebenso finden sich hier weitere bereits zuvor beobachtete Trends wieder, wie der Abfall der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zu schwereren E , sowie bei den attraktiven Energiebeiträgen die Dominanz des Orbitalterms ΔE_{orb} für den Komplex des Elements aus der zweiten Periode und einen steigenden Anteil des elektrostatischen Beitrags zu schwereren Komplexen hin. Der Orbitalterm in der P-E-Bindung ist dabei im Vergleich zur Ligand-Fragmentbindung der NHC-Komplexe nur minimal größer. ΔE_{orb} setzt sich im Wesentlichen aus den gleichen Einzelbeiträgen zusammen wie bereits bei den NHC-Komplexen. Für die Komplexe mit $E = Si - Pb$ (Abbildung 54 exemplarisch für $7Si_PMe_3$) ist dies eine σ -Donierung des HOMOs von PMe_3 in das LUMO von EH_2 , das einem in der Spiegelebene liegendem π -Orbital entspricht. Zwar liegt das PMe_3 -HOMO mit etwa -4.9 eV nur wenig tiefer als das HOMO von NHC (-4.6 eV), jedoch ist die resultierende energetische Stabilisierung sichtlich geringer. Zum Einen ist der absolute energetische Beitrag dieser Wechselwirkung zu ΔE_{orb} von -28.6 kcal/mol für $7Pb_PMe_3$ bis -59.7 kcal/mol für $7Si_PMe_3$ um bis zu 16 kcal/mol geringer in den Phosphinkomplexen, zum Anderen liegen die resultierenden Orbitale HOMO-2 (HOMO-1 für $E = Si$) energetisch um bis zu 0.8 eV höher. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die größere σ -Donorstärke des NHC-Liganden. Gleichzeitig ist zwar die π -Rückdonierung aus dem EH_2 -HOMO in das LUMO+1 des Liganden am Orbitalterm anteilig höher als in den NHC-Komplexen, die absoluten Energien sind aber ebenfalls niedriger. Wie bereits zuvor beschrieben, weist dies auf eine stärkere π -Akzeptorfähigkeit des NHC-Liganden

gegenüber PMe_3 hin. Ein Grund dafür ist vermutlich die energetisch höhere Lage des PMe_3 -LUMO+1. Weitere π -Rückdonierung senkrecht zur Spiegelebene (nicht abgebildet) trägt nur zu einem sehr geringen Teil zur Orbitalenergie bei. Anders als in den Gruppe 13-Phosphinkomplexen, in denen zur Rückdonierung in $\Delta\rho_2$ auch ein entarteter Beitrag der orthogonalen Orbitale vorhanden war, ist die π -Rückdonierung aus dem Orbital des freien Elektronenpaares an EH_2 also der einzige signifikante Beitrag der Rückdonierung. Jedoch ist sowohl energetisch als auch bezüglich der verschobenen Elektronendichte der gesamte Beitrag der π -Rückdonierung in den Monomeren beider Gruppen vergleichbar groß.

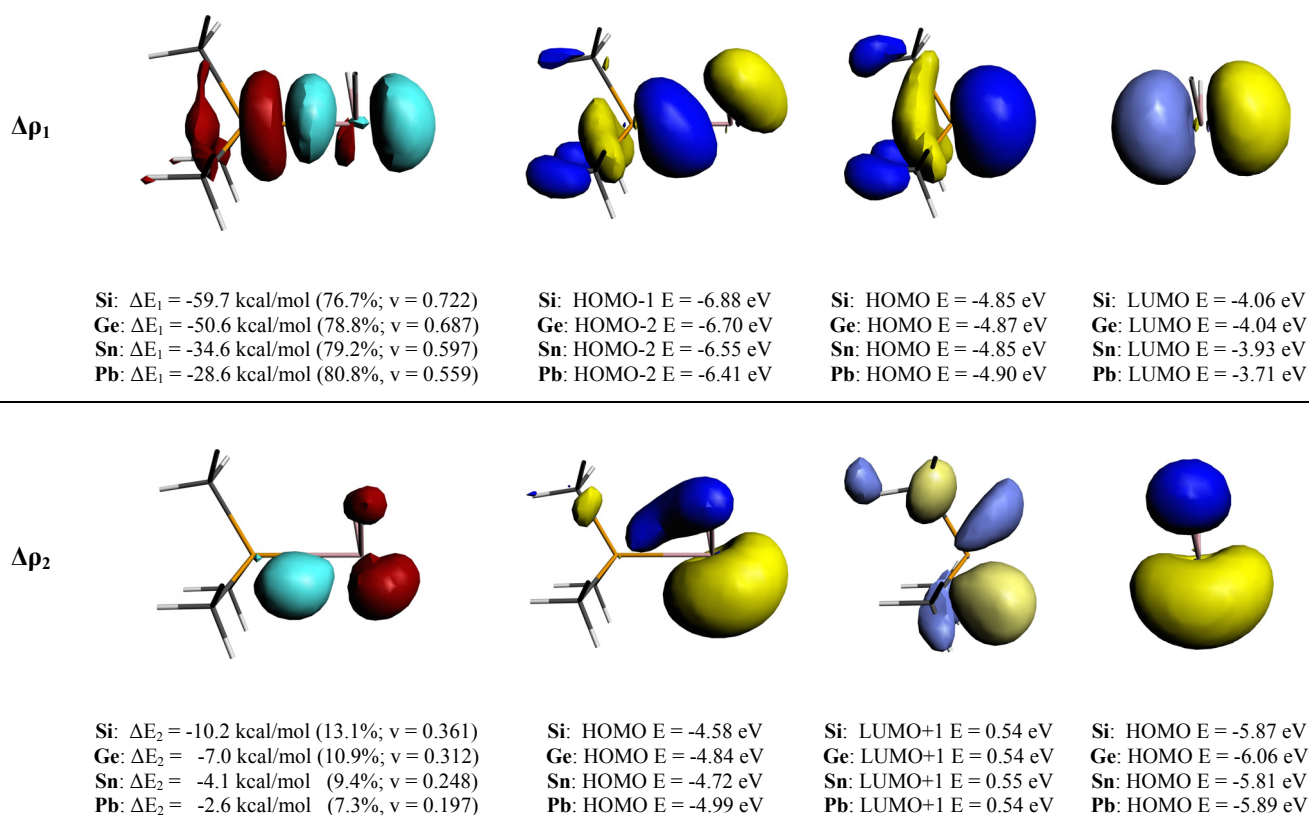


Abbildung 54: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **7Si_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe_3 und die (EH_2) -Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Hingegen ist der energetische Beitrag der σ -Donierung zum Orbitalterm für **7C_PMe₃** (Abbildung 55) größer als im Analogon **7C_NHC**. Es wird auch mehr Elektronendichte verschoben, was sich im Eigenwert v widerspiegelt, der nur für den Kohlenstoffphosphinkomplex über 1 liegt. Trotzdem liegt das resultierende HOMO-1 energetisch deutlich höher als das HOMO-5 der entsprechenden σ -Bindung in **7C_NHC**. Dies könnte mit der durch den von 180° abweichenden Winkel P-C-X_{HH} und der daraus hervorgehenden schlechteren Orbitalüberlappung

zusammenhängen. Außerdem spielt beim PMe_3 -Komplex die stabilisierende Delokalisierung der Orbitale eine Rolle, wie sie über den Ring in NHC zu beobachten war.

Eindeutig ist aber die schwächere π -Rückdonierung für den Kohlenstoff-Phosphinkomplex. Durch die C_3 -Symmetrie des PMe_3 -Liganden sind die Orbitallappen unterschiedlichen Vorzeichens des in Abbildung 55 zu sehenden LUMO+1 des Liganden nicht spiegelsymmetrisch. Im Gegensatz zum Carbenliganden neigt sich die CH_2 -Einheit, um eine bessere Überlappung des CH_2 -HOMOs und des PMe_3 -LUMO+1 zu erreichen. Vermutlich kann aus diesem Grund mit dem Phosphinliganden in 7C_PMe_3 keine planare Anordnung der P-C-Bindung und der CH_2 -Einheit erreicht werden.

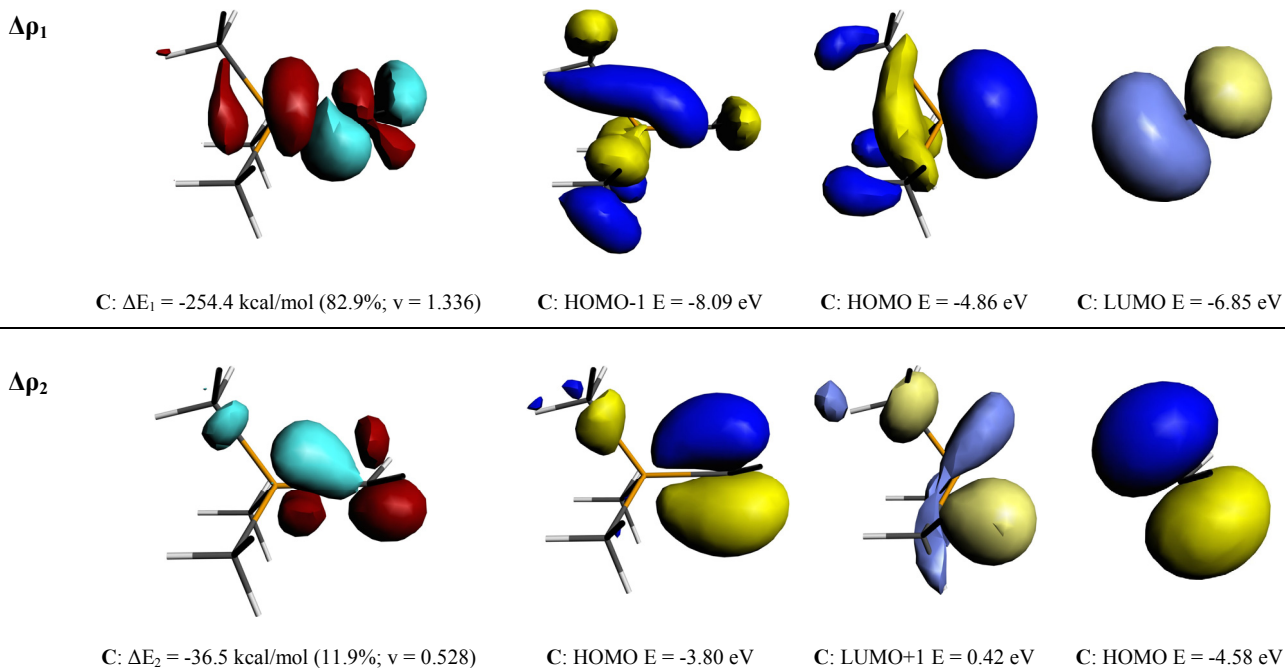
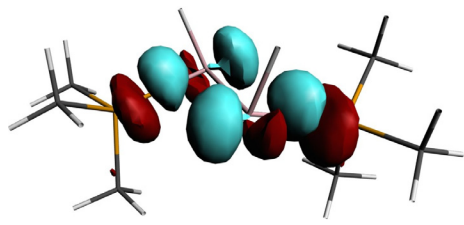
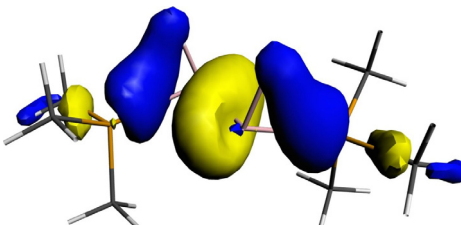
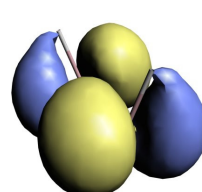
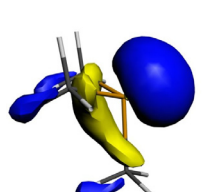
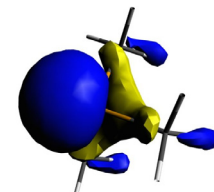
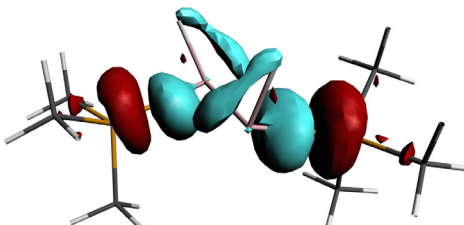
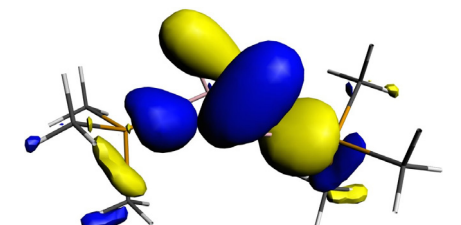
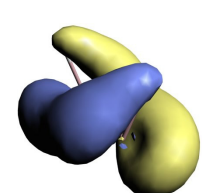
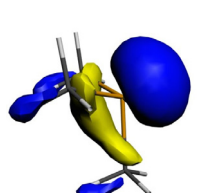
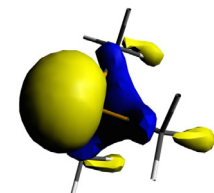
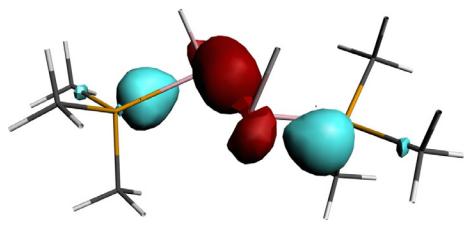
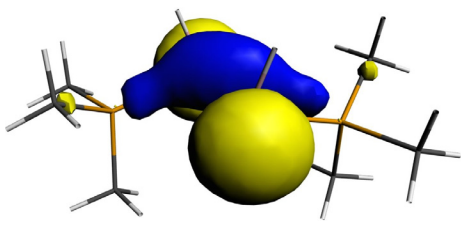
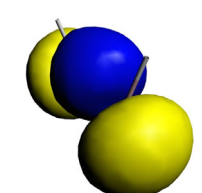
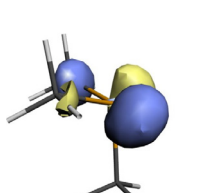
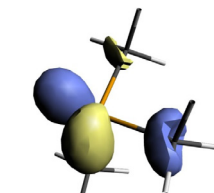


Abbildung 55: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von 7C_PMe_3 aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe_3 und die (CH_2) -Einheit im Grundzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.004; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Zwar weisen die E_2H_2 -Fragmente der Phosphinkomplexe durch einen größeren Diederwinkel H–E–E–H eine andere Geometrie auf als die der Carbenanaloge, die elektronischen Referenzzustände sind aber vergleichbar. Auch die verschiedenen Struktur motive für die leichte Kohlenstoffverbindung und den schweren Bleikomplex wirken sich nicht auf den Referenzzustand von E_2H_2 aus. Dieser beinhaltet ein HOMO, das der E–E- σ -Bindung entspricht und ein energetisch darunter liegendes LUMO, welches bezüglich der E–E-Bindung den Charakter einer zu den E–H-Einheiten senkrechten π -Bindung aufweist.

$\Delta\rho_1$					
	<p>C: $\Delta E_1 = -248.3$ kcal/mol (41.3%; $\nu = 1.408$) Si: $\Delta E_1 = -61.7$ kcal/mol (36.5%; $\nu = 0.796$) Ge: $\Delta E_1 = -49.6$ kcal/mol (35.6%; $\nu = 0.721$) Sn: $\Delta E_1 = -33.4$ kcal/mol (35.8%; $\nu = 0.617$) Pb: $\Delta E_1 = -29.2$ kcal/mol (38.1%; $\nu = 0.584$)</p>	<p>C: HOMO-2 E = -7.38 eV Si: HOMO-2 E = -5.70 eV Ge: HOMO-2 E = -5.59 eV Sn: HOMO-2 E = -5.39 eV Pb: HOMO-3 E = -6.09 eV</p>	<p>C: LUMO+1 E = -3.56 eV Si: LUMO+1 E = -3.20 eV Ge: LUMO+1 E = -3.21 eV Sn: LUMO+1 E = -3.39 eV Pb: LUMO+1 E = -3.33 eV</p>	<p>C: HOMO-1 E = -4.83 eV Si: HOMO-1 E = -4.78 eV Ge: HOMO-1 E = -4.80 eV Sn: HOMO-1 E = -4.82 eV Pb: HOMO-1 E = -4.89 eV</p>	
$\Delta\rho_2$					
	<p>C: $\Delta E_2 = -248.5$ kcal/mol (41.3%; $\nu = 1.254$) Si: $\Delta E_2 = -68.1$ kcal/mol (40.3%; $\nu = 0.762$) Ge: $\Delta E_2 = -59.0$ kcal/mol (42.3%; $\nu = 0.751$) Sn: $\Delta E_2 = -38.2$ kcal/mol (41.0%; $\nu = 0.644$) Pb: $\Delta E_2 = -29.5$ kcal/mol (38.4%; $\nu = 0.606$)</p>	<p>C: HOMO-7 E = -8.42 eV Si: HOMO-3 E = -6.61 eV Ge: HOMO-3 E = -6.44 eV Sn: HOMO-3 E = -6.22 eV Pb: HOMO-4 E = -6.26 eV</p>	<p>C: LUMO E = -8.31 eV Si: LUMO E = -4.86 eV Ge: LUMO E = -4.72 eV Sn: LUMO E = -4.22 eV Pb: LUMO E = -3.80 eV</p>	<p>C: HOMO E = -4.27 eV Si: HOMO E = -4.63 eV Ge: HOMO E = -4.68 eV Sn: HOMO E = -4.76 eV Pb: HOMO E = -4.83 eV</p>	
$\Delta\rho_3$					
	<p>C: $\Delta E_3 = -30.1$ kcal/mol (5.0%; $\nu = 0.443$) Si: $\Delta E_3 = -13.3$ kcal/mol (7.9%; $\nu = 0.422$) Ge: $\Delta E_3 = -10.9$ kcal/mol (7.8%; $\nu = 0.414$) Sn: $\Delta E_3 = -7.8$ kcal/mol (8.4%; $\nu = 0.370$) Pb: $\Delta E_3 = -7.1$ kcal/mol (9.2%; $\nu = 0.367$)</p>	<p>C: HOMO-1 E = -3.32 eV Si: HOMO E = -3.52 eV Ge: HOMO E = -3.65 eV Sn: HOMO E = -3.51 eV Pb: HOMO E = -3.41 eV</p>	<p>C: HOMO-1 E = -6.76 eV Si: HOMO E = -5.06 eV Ge: HOMO E = -4.93 eV Sn: HOMO E = -4.66 eV Pb: HOMO E = -4.39 eV</p>	<p>C: LUMO+2 E = 0.43 eV Si: LUMO+4 E = 0.73 eV Ge: LUMO+4 E = 0.68 eV Sn: LUMO+4 E = 0.64 eV Pb: LUMO+4 E = 0.60 eV</p>	

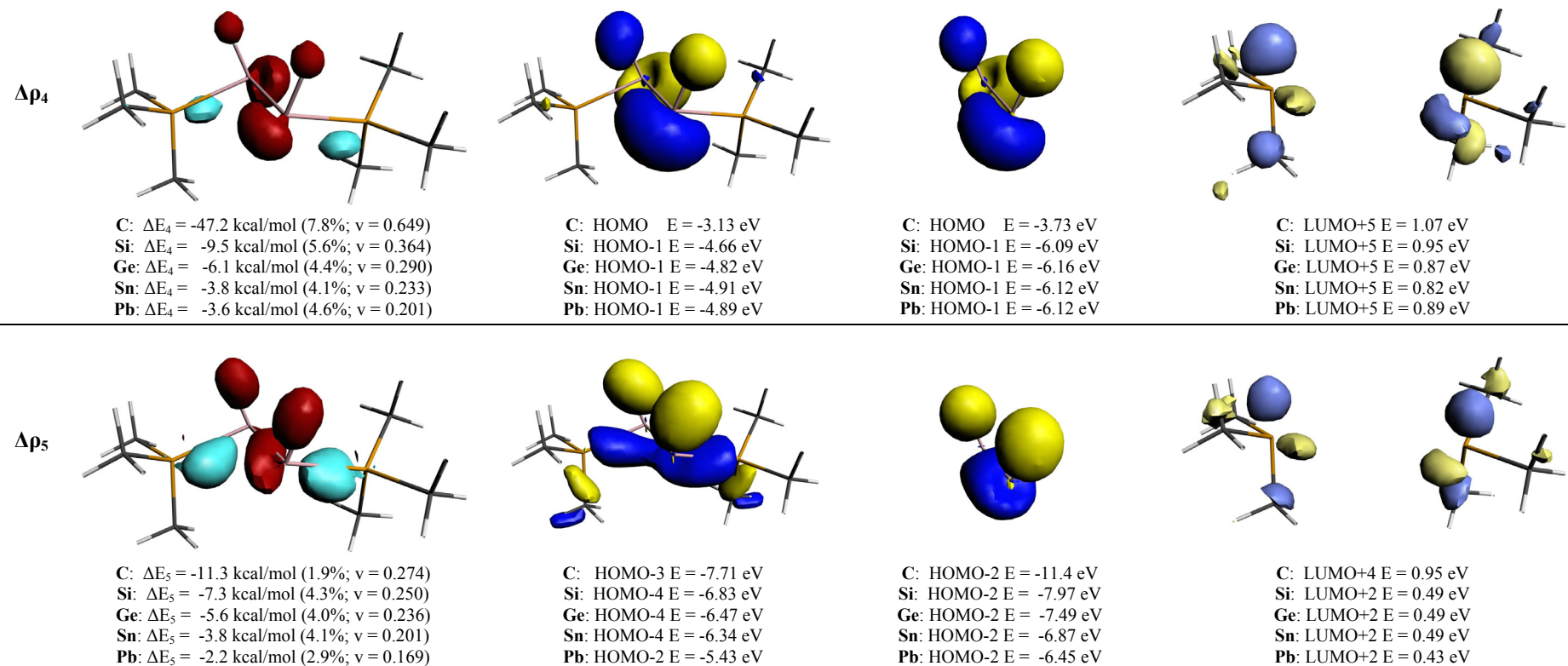


Abbildung 56: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **5Si_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und die (E₂H₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$, $\Delta\rho_4$: 0.002; $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Mit Ausnahme des Kohlenstoffkomplexes **5C_PMe₃** ergeben sich nach Dimerisierung der [(PMe₃)(EH₂)]-Monomere für die einzelnen Energiebeiträge ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} etwa die doppelten Werte, als in den Monomeren gefunden werden. Für E = C wird durch eine darüber hinaus gehende Erhöhung des Energiebeitrags der Pauli-Repulsion die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} kleiner und die einzelnen P–C-Bindungen dadurch schwächer. Da in den NHC-Komplexen ein gegenteiliger Effekt beobachtet wird, nämlich eine durch den deutlichen Anstieg der attraktiven Orbitalenergie stärkere Donor-Akzeptorbindung, ist zwischen den beiden [(L)₂(C₂H₂)] mit $\Delta E_{\text{int}} = -439.9$ kcal/mol für den NHC-Komplex und $\Delta E_{\text{int}} = -255.7$ kcal/mol ein eklatanter Unterschied festzustellen. Der Grund dafür liegt im Wesentlichen in den unterschiedlichen Referenzzuständen und Geometrien der C₂H₂-Einheiten und der daraus resultierenden unterschiedlichen Donierung. Für **5C_PMe₃** (Abbildung 56 exemplarisch für **5Si_PMe₃**) sind die beiden energetischen Hauptbeiträge zum Orbitalterm die (+)/(+)- und die (+)/(-)- σ -Donierungen in das LUMO und LUMO+1 der C₂H₂-Einheit, während diverse π -Rückbindungsbeiträge in $\Delta\rho_3$ bis $\Delta\rho_5$ nur zu kleinen Teilen beteiligt sind. Absolut übersteigt die Summe beider Orbitalenergien ΔE_1 und ΔE_2 mit -498.8 kcal/mol sogar die Beiträge von insgesamt -452.6 kcal/mol in **5C_NHC**. Dort führt aber die π -Rückdonierung in das π -Akzeptor-LUMO+1 der Liganden zur ausschlaggebenden Stabilisierung. Dies weist wiederum auf die starke π -Akzeptorfähigkeit des Carbenliganden hin.

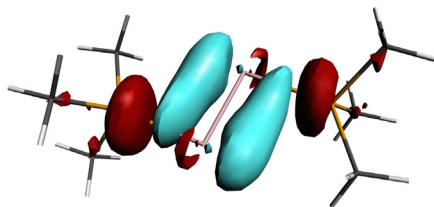
Der Vergleich zwischen den Ligandensystemen in den Komplexen der Elemente E = Si – Pb ist aufgrund desselben Referenzzustands leichter. In beiden Systemen dominieren die σ -Donierungen (L) \rightarrow (E₂H₂) \leftarrow (L), für die Phosphinsysteme ist deren Anteil aber vor Allem in der (+)/(+)-Donierung stärker ausgeprägt als in den NHC-Analoga, die absoluten Energiebeiträge sind aber geringer. Insgesamt machen sie ca. 75% des gesamten Orbitalbeitrags ΔE_{orb} aus. Besonders bei der (+)/(+)-Donierung in $\Delta\rho_1$ in das E₂H₂-LUMO+1 finden sich erneut Bereiche verarmender Elektronendichte an E, das für die in den vorangegangenen Fällen ebenfalls beobachtete Hybridisierung mit besetzten E₂H₂-Orbitalen spricht. Und obwohl bei den π -Akzeptororbitalen des PMe₃ zusätzlich die senkrechten LUMO+4 (LUMO+2 für E = C) für die Rückdonierung in $\Delta\rho_3$ zur Verfügung stehen, ist die π -Rückdonierung (L) \leftarrow (E₂H₂) \rightarrow (L) für die Gruppe 14-Carbenkomplexe energetisch stabilisierender.

Anders als in den NHC-Komplexen liegen in [(PMe₃)₂(E₂)] alle E₂-Fragmente in dem in Abbildung 46 dargestellten (1)¹ Δ_g -Zustand vor, bei dem ein $1\pi_u$ -Orbital, sowie das $2\sigma_g^+$ besetzt sind. Für die EDA wurden die Fragmente entsprechend besetzt.

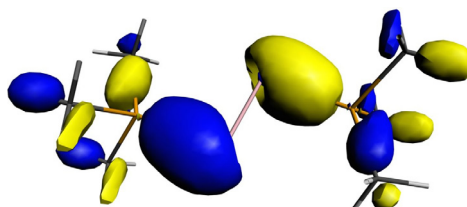
Da die Struktur motive der $[(L)_2(E_2)]$ beider Ligandensysteme der Gruppe 14-Komplexe ähnlich sind, lassen sich die Donor-Akzeptorbindungen der unterschiedlichen Ligandensysteme mit ihren Einzelbeiträgen besser vergleichen als im Fall von $[(L)_2(E_2H_2)]$. Auch der Vergleich mit den Gruppe 13-Phosphinkomplexen erweist sich als günstiger als bei den analogen NHC-Komplexen, bei denen die NHC-Ringebenen der donierenden Liganden für die Komplexe der verschiedenen Gruppen um 90° verdreht sind.

Wie bereits bei der Betrachtung der Geometrien festgestellt werden konnte, verfügt der Kohlenstoffkomplex $[(PMe_3)(C_2)]$ nicht über das Strukturmotiv von **6C_NHC** mit seiner fast linearen L–C–C–L-Einheit, sondern reiht sowohl geometrisch als auch in der Besetzung und der Art der Donierung in die anderen Gruppe 14-Phosphinkomplexe ein. Zwar liegen die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} sowie die anderen Einzelenergiebeiträge deutlich über denen der restlichen Gruppe 14-Phosphinkomplexe, jedoch ist die Donor-Akzeptorbindungsstärke in **6C_PMe₃** mit $\Delta E_{\text{int}} = -160.4$ kcal/mol im Vergleich zu den anderen Komplexen der Elemente der zweiten Periode relativ klein. Diese zeigen allerdings auch in den meisten Fällen unterschiedliche Struktur motive. Der energetische Unterschied zu den schwereren Gruppe 14-Phosphinkomplexen befindet sich etwa in der Größenordnung der energetischen Unterschiede der Verbindung **5B_NHC** mit seinen schwereren Aluminium- und Gallium-Homologen, die ebenfalls alle drei über das gleiche Strukturmotiv verfügen.

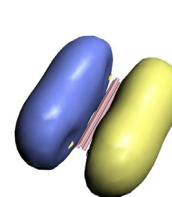
Insgesamt nimmt für die **6E_PMe₃** der Gruppe 14 die Donor-Akzeptor-Bindungsstärke bei Komplexen schwererer E hin ab. Überraschend ist aber, dass bei Dehydrierung von **5E_PMe₃** der Gruppe 14 in der Donor-Akzeptor-Bindungsstärke ein anderer Trend zu beobachten ist als in den NHC-Komplexen der Gruppe 14 und den Gruppe 13-Komplexen beider Ligandensysteme, nämlich der Abfall von ΔE_{int} bei Dehydrierung zur Kohlenstoffverbindung **6C_PMe₃**, sowie ein Anstieg von ΔE_{int} in den Komplexen der übrigen Gruppe 14-Elemente E. Wie bei den Gruppe 14-Carbenkomplexen sinken bei Dehydrierung von **5E_PMe₃** die Einzelenergiebeiträge der repulsiven Pauli-Abstoßung ΔE_{Pauli} und der attraktiven Beiträge ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} zwar minimal, dies resultiert aber nur für die Phosphinkomplexe in einem Anstieg der Donor-Akzeptor-Bindungsstärke. Bereits in den Reaktionsenergien konnte gesehen werden, dass diese Dehydrierung (**5**) energetisch günstiger verläuft als in den anderen Komplexen.

$\Delta\rho_1$ 

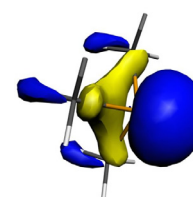
C: $\Delta E_1 = -265.8$ kcal/mol (51.9%; $\nu = 1.394$)
 Si: $\Delta E_1 = -70.4$ kcal/mol (43.0%; $\nu = 0.819$)
 Ge: $\Delta E_1 = -58.8$ kcal/mol (43.6%; $\nu = 0.765$)
 Sn: $\Delta E_1 = -43.7$ kcal/mol (44.1%; $\nu = 0.766$)
 Pb: $\Delta E_1 = -33.0$ kcal/mol (42.5%; $\nu = 0.659$)



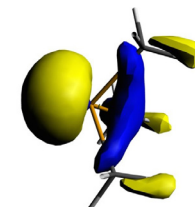
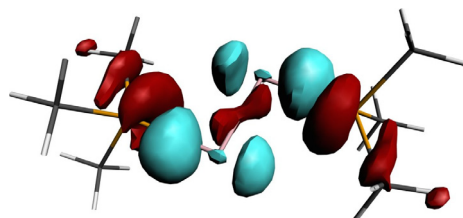
C: HOMO-10 E = -9.52 eV
 Si: HOMO-8 E = -8.75 eV
 Ge: HOMO-8 E = -9.10 eV
 Sn: HOMO-8 E = -8.61 eV
 Pb: HOMO-10 E = -9.57 eV



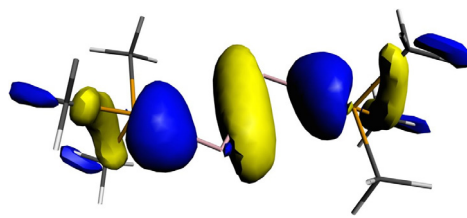
C: LUMO E = -8.76 eV
 Si: LUMO E = -5.50 eV
 Ge: LUMO E = -5.23 eV
 Sn: LUMO E = -4.79 eV
 Pb: LUMO E = -4.39 eV



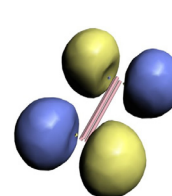
C: HOMO E = -4.26 eV
 Si: HOMO E = -4.68 eV
 Ge: HOMO E = -4.74 eV
 Sn: HOMO E = -4.81 eV
 Pb: HOMO E = -4.90 eV

 $\Delta\rho_2$ 

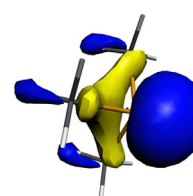
C: $\Delta E_2 = -155.3$ kcal/mol (30.3%; $\nu = 1.380$)
 Si: $\Delta E_2 = -50.3$ kcal/mol (30.7%; $\nu = 0.689$)
 Ge: $\Delta E_2 = -40.5$ kcal/mol (30.1%; $\nu = 0.667$)
 Sn: $\Delta E_2 = -28.2$ kcal/mol (28.4%; $\nu = 0.580$)
 Pb: $\Delta E_2 = -22.7$ kcal/mol (29.2%; $\nu = 0.533$)



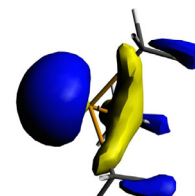
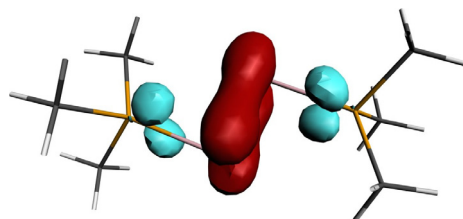
C: HOMO-3 E = -7.34 eV
 Si: HOMO-2 E = -5.78 eV
 Ge: HOMO-2 E = -5.72 eV
 Sn: HOMO-2 E = -5.84 eV
 Pb: HOMO-2 E = -5.89 eV



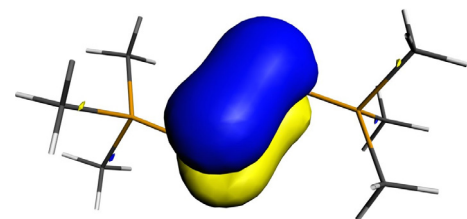
C: LUMO+1 E = -2.09 eV
 Si: LUMO+1 E = -2.82 eV
 Ge: LUMO+1 E = -2.84 eV
 Sn: LUMO+1 E = -2.94 eV
 Pb: LUMO+1 E = -2.75 eV



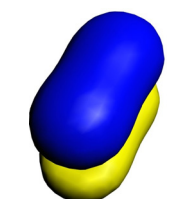
C: HOMO-1 E = -4.78 eV
 Si: HOMO-1 E = -4.84 eV
 Ge: HOMO-1 E = -4.87 eV
 Sn: HOMO-1 E = -4.87 eV
 Pb: HOMO-1 E = -4.94 eV

 $\Delta\rho_3$ 

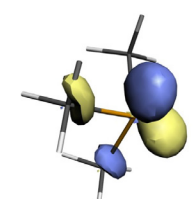
C: $\Delta E_3 = -37.7$ kcal/mol (7.4%; $\nu = 0.544$)
 Si: $\Delta E_3 = -13.2$ kcal/mol (8.0%; $\nu = 0.452$)
 Ge: $\Delta E_3 = -11.7$ kcal/mol (8.7%; $\nu = 0.433$)
 Sn: $\Delta E_3 = -9.0$ kcal/mol (9.1%; $\nu = 0.363$)
 Pb: $\Delta E_3 = -7.7$ kcal/mol (9.9%; $\nu = 0.362$)



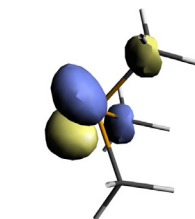
C: HOMO-1 E = -5.32 eV
 Si: HOMO-1 E = -3.82 eV
 Ge: HOMO E = -3.63 eV
 Sn: HOMO E = -3.41 eV
 Pb: HOMO E = -3.15 eV



C: HOMO-1 E = -8.26 eV
 Si: HOMO E = -5.12 eV
 Ge: HOMO E = -4.83 eV
 Sn: HOMO E = -4.42 eV
 Pb: HOMO E = -4.05 eV



C: LUMO+3 E = 0.50 eV
 Si: LUMO+2 E = 0.48 eV
 Ge: LUMO+2 E = 0.48 eV
 Sn: LUMO+2 E = 0.51 eV
 Pb: LUMO+2 E = 0.49 eV



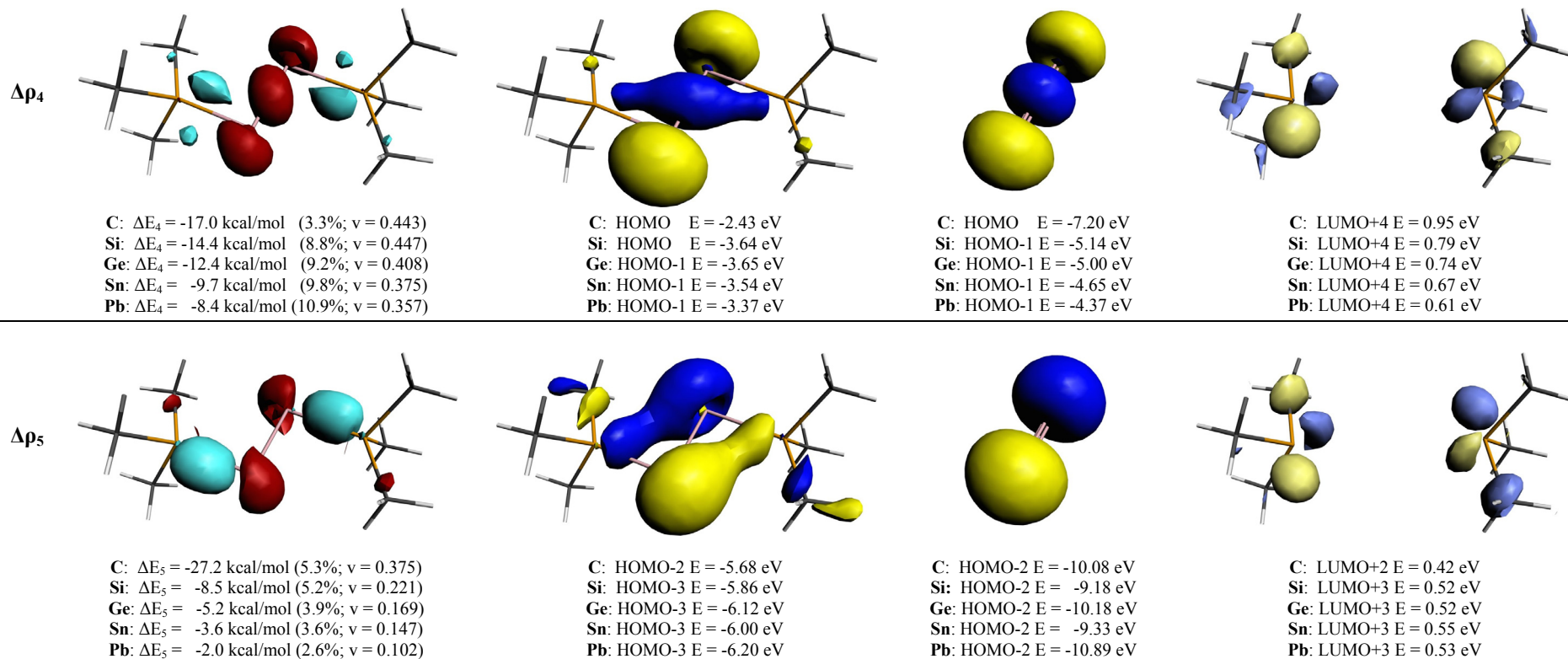


Abbildung 57: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6Si_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und die (E₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2, \Delta\rho_3, \Delta\rho_4$: 0.002; $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Es ergeben sich weitere interessante Details für die Gruppe 14-[(PMe₃)₂(E₂)]. Sie verfügen von allen bisher beschriebenen [(L)₂(E₂)] über die höchsten Anteile an ΔE_{orb} , der für den Komplex [(PMe₃)₂(Si₂)] sogar bis auf 50% ansteigt. Sie haben daher die kovalenteren Donor-Akzeptorbindungen, was vermutlich begründet, warum für die Phosphinkomplexe mit Zinn bzw. Blei keine zum Komplex **6In_PMe₃** analoge Geometrien mit einem deutlich von 180° abweichenden P–E–P-Diederwinkel gefunden werden konnten. Dabei fällt auf, dass der Beitrag ΔE_{au} zur Orbitalenergie in den Gruppe 14-PMe₃-Komplexe anteilig um einige Prozent höher ist als in den NHC-Komplexen. Grund dafür sind die dort enthaltenen Beiträge der π -Rückdonierung in die im PMe₃-Liganden besser zugänglichen orthogonalen π -Akzeptororbitale, wie beispielsweise die in Δp_3 beteiligten Liganden-LUMO+2 (LUMO+3 für E = C), welche in Abbildung 57 (exemplarisch für **6Si_PMe₃**) zu sehen sind. Letztere Wechselwirkung resultiert im Molekül-HOMO (-HOMO–1 für E = C, Si), welches die E–E- π -Bindung repräsentiert. Wie in den entsprechenden NHC-Komplexen tragen auch hier die (+)/(+)- und die (+)/(–)- σ -Donierungen in Δp_1 und Δp_2 mit insgesamt über 70% zur Orbitalenergie bei. Besonders im Fall der (+)/(–)-Donierung spielt erneut die Mischung mit dem E₂H₂-HOMO–2 eine große Rolle für diese Stabilisierung. Die resultierenden Molekülorbitale aus der (+)/(–)-Donierung und der ebenso beteiligten π -Rückdonierung des HOMO–2 des Mittelfragments in die unbesetzten π -Orbitale von PMe₃ sind zum Einen das HOMO–8 (HOMO–10 für E = C, Pb), welches die reine Donor-Akzeptorbindung widerspiegelt, und zum Anderen das HOMO–3 (HOMO–2 für E = C), dass neben Elektronendichte in der P–E-Bindung auch den Charakter freier Elektronenpaare an E aufweist. Dies trifft ebenso auf das HOMO–2 (HOMO–3 für E = C) zu, welches aus der (+)/(+)- σ -Donierung hervorgeht.

Im Vergleich zu den Gruppe 13-**6E_PMe₃** mit gleichem Strukturtyp (E = Al, Ga) sind die Donor-Akzeptorbindungen in den entsprechenden Dimeren der Gruppe 14 etwa doppelt so stark wie die Gruppe 14-Analoga der gleichen Perioden mit Silizium und Germanium. Dies spiegelt sich auch in den für den Si- und Ge-Komplex kürzeren P–E-Bindungen wider. Aufgrund des in den Gruppe 14-Komplexen besetzten Orbitals $2\sigma_g^+$ (HOMO bzw. HOMO–1 für E = C), welches in Δp_4 in die unbesetzten π -Orbitale an PMe₃ donieren kann, kommt es aber nur in geringem Maße von -14.4 bzw. -12.4 kcal/mol zu einer zusätzlichen Stabilisierung. Weiterhin kommt es aber zu einer Mischung letzteren Mittelfragmentorbitals in die (+)/(+)- σ -Donierung und damit zur Ausbildung des Molekül-HOMO–2 (-HOMO–3 für E = C).

5.3.2.2 NBO-Analyse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der NBO-Analyse der Gruppe 14-Phosphinkomplexe vorgestellt. In Tabelle 22 sind die Wiberg-Bindungsindizes der E–E-, E–H-, E–P- und P–C-Bindungen gezeigt, während Tabelle 23 die Partialladungen der E_mH_n -Einheit, sowie der Atome E, H und P auflistet.

Tabelle 22: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der E–E-, E–H-, E–P- und P–C-Bindungen von **5E_PMe₃** bis **7E_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	E-E	E-H	E-P	P-C
PMe₃	-	-	-	0.96
7C_PMe₃	-	0.92	1.36	0.79/0.90
7Si_PMe₃	-	0.92	0.91	0.90/0.93
7Ge_PMe₃	-	0.92	0.83	0.91/0.93
7Sn_PMe₃	-	0.90	0.68	0.93/0.94
7Pb_PMe₃	-	0.90	0.60	0.94
5C_PMe₃	1.09	0.88	1.09	0.79/0.91
5Si_PMe₃	0.97	0.91	0.91	0.89/0.93
5Ge_PMe₃	0.93	0.91	0.84	0.91/0.93
5Sn_PMe₃	0.93	0.90	0.69	0.92/0.94
5Pb_PMe₃	0.91	0.87	0.63	0.92/0.94
6C_PMe₃	2.01	-	1.19	0.79/0.91
6Si_PMe₃	1.76	-	0.88	0.90/0.91
6Ge_PMe₃	1.75	-	0.83	0.91
6Sn_PMe₃	1.77	-	0.70	0.92
6Pb_PMe₃	1.78	-	0.64	0.92/0.93

Wie in allen bereits beschriebenen Komplexen zeigt sich auch hier der Bindungsindex der E–H-Bindung unabhängig vom Hydrierungsgrad mit einem Wert von 0.9. Auch hier findet sich für das in der zweiten Periode angesiedelte Kohlenstoff keine hydridische Bindung zum Wasserstoff, was einerseits am Einfluss der Liganden liegt, andererseits aber auch mit der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs im Vergleich zu Wasserstoff begründet ist. Die Ladungen der Wasserstoffatome der Gruppe 14-Phosphinkomplexe entsprechen jedoch ziemlich genau denen, die auch in den NHC-Komplexen gefunden werden. Die höhere Polarität der E–H-Bindung für die Kohlenstoffkomplexe, sowie die niedrigere Polarität dieser Bindung für die schwereren Homologen resultieren daher aus der negativeren Ladung an E und damit der größeren Menge donierter Ladung von den PMe₃-Liganden. Letztere ist für die Kohlenstoffkomplexe, die für beide Ligandensysteme in verschiedenen Bindungsmodi vorliegen, sogar drei- bis fünfmal so groß wie die der NHC-Liganden, für die Verbindungen mit E = Si immerhin noch mehr als doppelt so groß mit sinkender Tendenz zu schwereren E. Dies zeigt wiederum die bessere Fähigkeit zur Ladungsdonierung der Phosphinliganden gegenüber den NHC-Liganden und damit auch, wie groß

der Einfluss der π -Rückdonierung auf die Ladung ist. Wie bereits in der EDA festgestellt, ist diese für die Carbenkomplexe deutlich besser ausgeprägt.

Die Stärkung der Donor-Akzeptorbindung durch verbesserte π -Rückdonierung spiegelt sich auch in den E–P-Bindungsindizes wider, die für die Phosphinkomplexe im Fall von Kohlenstoff deutlich und für die Komplexe der Elemente E = Si – Pb geringfügig unter den Werten der NHC-Komplexe liegen. Ebenso korreliert dieser Befund mit den in der EDA beobachteten Donor-Akzeptorbindungsstärken, die für die Phosphinkomplexe geringer sind. Des Weiteren sind die E–P-Bindungsindizes der Gruppe 14-Verbindungen signifikant größer als in den Komplexen der Gruppe 13, was ebenfalls mit den Erkenntnissen aus der EDA korreliert.

Tabelle 23: NBO-Ladungen der ($E_m H_n$)-Einheit (m: 2, 1; n: 2, 0), des Gruppe 14-Atoms E, des Wasserstoffatoms und des PMe_3 -Phosphors von **5E_PMe₃** bis **7E_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau. Alle Ladungen in e.

	($E_m H_n$)	E	H	P
PMe₃	-	-	-	0.73
7C_PMe₃	-0.76	-1.23	0.23	1.51
7Si_PMe₃	-0.38	-0.04	-0.17	1.04
7Ge_PMe₃	-0.37	-0.03	-0.17	1.04
7Sn_PMe₃	-0.33	0.16	-0.25	0.98
7Pb_PMe₃	-0.31	0.21	-0.26	0.96
5C_PMe₃	-1.54	-0.98	0.20	1.56
5Si_PMe₃	-0.75	-0.22	-0.15	1.06
5Ge_PMe₃	-0.74	-0.22	-0.15	1.05
5Sn_PMe₃	-0.61	-0.08	-0.22	0.98
5Pb_PMe₃	-0.58	0.00	-0.29	0.96
6C_PMe₃	-1.43	-0.72	-	1.44
6Si_PMe₃	-0.64	-0.32	-	1.00
6Ge_PMe₃	-0.65	-0.32	-	1.01
6Sn_PMe₃	-0.51	-0.25	-	0.93
6Pb_PMe₃	-0.47	-0.23	-	0.92

Bereits für die Gruppe 13-Komplexe konnte festgestellt werden, dass bei den Phosphinkomplexen zwar schwächere Donor-Akzeptorbindungen vorliegen, dass aber im Gegenzug die E–E-Bindung stärker wird. Dies gilt auch hier für die Komplexe mit den Heteroatomen E = Si – Pb, bei denen die E–E-Bindungsindizes in den Phosphinkomplexen etwas höher liegen als in den Carbenanaloge. Außer in den Siliziumkomplexen kann auch eine kürzere E–E-Bindung in den Phosphinkomplexen beobachtet werden. Für die Kohlenstoffkomplexe, die in unterschiedlichen Bindungsmodi vorliegen, gilt dies allerdings nicht. Möglicherweise kommt es durch die in den Molekülorbitalen von **5C_NHC** und **6C_NHC** vorhandenen starken Delokalisierung der Elektronen über die Gesamtmoleküle zu einer Stärkung dieser Bindung. Die erwarteten

Bindungswertigkeiten von einer Einfachbindung in **5E_PMe₃** und einer Zweifachbindung in **6E_PMe₃** werden durch die Bindungsindizes gut wiedergegeben.

Basierend auf den bisher erhaltenen Erkenntnissen über die Bindungssituation in den Gruppe 14-Phosphinkomplexen wurde eine Untersuchung der Lewis-Struktur mittels NBO-Analyse durchgeführt. Dafür wurden die Standardparameter angewendet. In einigen Fällen wurden testweise alternative Lewis-Strukturen vorgegeben. Die Ergebnisse, die für jede Verbindung die kleinste Restdichte lieferten, sind in Tabelle 24 gezeigt.

Die Donor-Akzeptorbindung E–P ist für alle Komplexe der Elemente E = Si – Pb mit 71.3 – 81.6% zum Liganden-Phosphoratom hin polarisiert. Anders als bei allen bisher beschriebenen Komplexen ist die C–P-Bindung in den Kohlenstoffkomplexen aber mit 51.1 – 56.9% am Kohlenstoffatom lokalisiert. Diese Umkehrung der elektronischen Verhältnisse korreliert mit der stark negativen Ladung der C_mH_n-Einheiten und ist vornehmlich durch den großen Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff (2.6) und Phosphor (2.2) begründet. Ebenso ergeben sich qualitative Unterschiede in der Hybridisierung an E für die Kohlenstoffkomplexe und deren schwereren Homologen. Zum Einen ist für die Verbindungen schwererer Heteroatome E = Si – Pb der p-Anteil an E mit 90 – 98% enorm hoch. Er übersteigt damit die Werte der bisher analysierten Komplexe, zeigt aber den gleichen Trend im Anstieg zu schwereren E. Gleichzeitig steigt, wie bereits in den Gruppe 14-Carbenkomplexen beobachtet, jeweils der s-Charakter des freien Elektronenpaares an E, jedoch in einem größeren Maß als der eben beschriebene p-Anteil an E in der E–P-Bindung, nämlich in einer Spannbreite von 62.3% im freien Elektronenpaar an Si in [(PMe₃)₂(Si₂H₂)] bis zu 92.0% an Pb in [(PMe₃)₂(Pb₂)]. Dies passt zum in der EDA-NOCV beobachteten Verhalten, bei dem in den (+)/(-)-σ-Donierungen (siehe Abbildung 56 und Abbildung 57) eine Mischung mit besetzten σ-Orbitalen der Mittelfragmente stattfindet. Bei dieser Hybridisierung sinkt der s-Anteil an E in der Donor-Akzeptorbindung zu Gunsten des s-Charakters im freien Elektronenpaar. Daher lässt sich auch an den Eigenwerten v in der EDA-NOCV ablesen, dass bei geringerer Beteiligung der besetzten E_mH_n-σ-Orbitale an der Donor-Akzeptorbindung und damit einer kleineren Menge an bei der Bindungsbildung verschobener Elektronendichte der s-Charakter an E in der Donor-Akzeptorbindung sinkt. Die sich daraus ergebende stabilisierende Wirkung auf die s-Orbitale der freien Elektronenpaare an E ist für Verbindungen schwererer Heteroatome E stärker und wird darüber hinaus bei Verwendung des PMe₃-Liganden im Vergleich zum Carbenliganden begünstigt. Diese Effekte konnten bereits in den Komplexen der Gruppe 13 beobachtet werden, bei denen in den meisten Fällen zwar keine

freien Elektronenpaare vorliegen, wo aber der erhöhte s-Anteil bzw. die Lokalisierung der Elektronen an E in einer der E–E- π -Bindungen auftritt.

Tabelle 24: NBO Ergebnisse der E-E- und E-C-Bindungen **5E_PMe₃** bis **7E_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	Orbital	Besetzung bindend	Besetzung antibindend	% (E)	% s(E)	% p(E)	% (P)	% s(P)	% p(P)
7C_PMe₃	C-P	1.99	0.03	56.4	32.1	67.4	43.7	33.8	65.8
	C	1.66			7.2	92.6			
7Si_PMe₃	Si-P	1.95	0.03	27.7	8.3	90.8	72.3	31.1	68.7
	Si	1.90			64.0	35.9			
7Ge_PMe₃	Ge-P	1.95	0.03	25.6	5.4	94.2	74.4	30.7	69.2
	Ge	1.93			72.6	27.4			
7Sn_PMe₃	Sn-P	1.93	0.03	21.0	3.7	96.0	79.0	27.7	72.2
	Sn	1.96			78.1	21.9			
7Pb_PMe₃	Pb-P	1.92	0.02	18.9	2.0	97.7	81.1	26.8	73.2
	Pb	1.98			85.3	14.7			
5C_PMe₃	C-C	1.97	0.01	50.0	36.1	63.7			
	C	1.61			4.8	94.9			
5Si_PMe₃	C-P	1.97	0.05	56.9	29.7	69.7	43.1	34.4	65.4
	Si-Si	1.87	0.01	50.0	13.0	86.4			
5Ge_PMe₃	Si	1.86			62.3	37.5			
	Si-P	1.95	0.05	28.7	9.3	89.5	71.3	32.6	67.3
5Sn_PMe₃	Ge-Ge	1.87	0.01	50.0	8.3	91.3			
	Ge	1.92			73.6	26.3			
5Pb_PMe₃	Ge-P	1.94	0.04	26.6	6.1	93.5	73.4	32.0	67.9
	Sn-Sn	1.88	0.00	50.0	5.7	94.2			
6C_PMe₃	Sn	1.95			80.5	19.5			
	Sn-P	1.93	0.04	21.3	4.0	95.7	78.7	29.5	70.5
6Si_PMe₃	Pb-Pb	1.87	0.01	50.0	3.6	96.4			
	Pb	1.97			88.3	11.7			
6Ge_PMe₃	Pb-P	1.93	0.03	19.4	2.1	97.6	80.6	28.0	72.0
	C-C	1.99	0.01	50.0	43.1	56.6			
6Si_PMe₃	C-C	1.88	0.03	50.0	0.0	99.6			
	C	1.71			39.7	59.8			
6Ge_PMe₃	C-P	1.94	0.07	51.1	17.3	82.1	48.9	35.2	64.6
	Si-Si	1.89	0.00	50.0	16.8	82.1			
6Sn_PMe₃	Si-Si	1.80	0.01	50.0	0.0	99.2			
	Si	1.91			76.3	23.6			
6Pb_PMe₃	Si-P	1.94	0.04	26.4	7.3	91.4	73.6	33.6	66.2
	Ge-Ge	1.88	0.00	50.0	12.4	86.9			
6C_PMe₃	Ge-Ge	1.81	0.01	50.0	0.0	99.5			
	Ge	1.94			82.8	17.1			
6Si_PMe₃	Ge-P	1.94	0.04	25.5	5.2	94.1	74.5	32.4	67.5
	Sn-Sn	1.89	0.00	50.0	9.5	90.1			
6Ge_PMe₃	Sn-Sn	1.85	0.00	50.0	0.0	99.7			
	Sn	1.96			87.5	12.5			
6Sn_PMe₃	Sn-P	1.93	0.04	20.3	3.6	95.8	79.7	30.7	69.2
	Pb-Pb	1.89	0.00	50.0	6.5	93.5			
6Pb_PMe₃	Pb-Pb	1.86	0.00	50.0	0.0	99.8			
	Pb	1.97			92.0	8.0			
6C_PMe₃	Pb-P	1.93	0.04	18.4	2.2	97.5	81.6	30.0	69.9

Im $[(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)]$ erfolgt die σ -Donierung des PMe_3 in ein anderes Orbital als in den schwereren Homologen (Abbildung 55), nämlich in das σ -LUMO an CH_2 . Daraus ergeben sich auch für die NBO-Ergebnisse andere Bindungsverhältnisse, nämlich eine C–P-Bindung mit einem deutlich höheren s-Anteil als in den übrigen **7E_PMe₃** von 32.1%. Das CH_2 -HOMO, das dann das freie Elektronenpaar bildet, hat π -Symmetrie und erklärt den hohen p-Anteil von 92.6% in der NBO. Im Vergleich zu **7C_NHC** kann beim Phosphinkomplex keine perfekte Doppelbindung gefunden werden. Die Stabilisierung des s-Charakters durch den PMe_3 -Liganden führt daher zu einer Situation, die eher mit einem freien Elektronenpaar beschrieben werden kann als mit einer π -Bindung. Dies spiegelt auch der von 180° abweichende Winkel zwischen der P–C-Bindung und der CH_2 -Einheit wider. Mit einer alternativen Donierung kann der vergleichsweise niedrige p-Anteil von 69.7% in der P–C-Bindung von **5C_PMe₃** nicht erklärt werden, da das C_2H_2 -Fragment wie seine schwereren Homologen besetzt ist, jedoch ist durch den größeren E–E–H-Winkel und den größeren H–E–E–H-Diederwinkel der direkte Vergleich schwierig. Die zugehörigen NOCV-Eigenwerte v der σ -Donierungen in $[(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2)]$ (Abbildung 56) sind mit über 1 sehr hoch und auch die entsprechenden Deformationsdichten (nicht gezeigt) zeigen deutlich Bereiche verarmender Elektronendichte an C. Dies spricht für eine starke Mischung mit dem HOMO bzw. HOMO–1 des C_2H_2 -Fragments in der (+)/(+)- und (+)/(–)- σ -Donierung, die den s-Charakter an C in der C–P-Bindung erhöht. Die NBO-Analyse ergibt eine ähnliche Bindungssituation wie bereits in **7C_PMe₃**. Stärker an C lokalisiert und damit mit einem höheren s-Charakter an C ist das freie Elektronenpaar in **6C_PMe₃**. Auch hier ist die Mischung mit besetzten C_2 - σ -Orbitalen in der σ -Donierung von PMe_3 (Abbildung 57) recht groß. Im Vergleich zum analogen Komplex mit dem NHC-Liganden wird diese Stabilisierung der s-Orbitale an C durch den Phosphinliganden auch hier begünstigt. Ein weiterer Grund dafür, dass nicht der in **6C_NHC** zu findende Strukturtyp mit fast linearer P–C–C–P-Einheit eingenommen wird, könnte auch die Anregungsenergie sein, die aufgebracht werden muss, um das C_2 in den entsprechenden Referenzzustand anzuregen. Die im Vergleich zu NHC schwächer ausgeprägte π -Rückdonierungsfähigkeit liefert im Fall des PMe_3 -Liganden nicht genügend Energie. In allen Kohlenstoff-Phosphinkomplexen wird für die C–P-Bindung in der NBO-Analyse nur ein Bindungsorbital gefunden. Alternative Lewis-Strukturen, die einer C–P-Doppelbindung wie in den NHC-Komplexen entsprechen, ergaben eine höhere Restdichte und werden hier nicht diskutiert. Durch die schwächere π -Akzeptorfähigkeit des PMe_3 im Vergleich zum Carben und wegen der mangelnden Möglichkeit zur Delokalisierung der Elektronen über den Liganden sind die Phosphinliganden nicht in der Lage, eine solche C–Ligand-Doppelbindung auszubilden.

Für die E–E-Bindung werden, wie bereits durch Betrachtung der Grenzorbitale vermutetet, ein Bindungssorbital für die Komplexe $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ und zwei für $[(\text{PMe}_3)_2(\text{E}_2)]$ gefunden. Eine der beiden E–E-Bindungen in **6E_PMe₃** ist erneut eine π -Bindung mit über 99% Charakter an E. Dies entspricht dem Molekül-HOMO–1 (HOMO für E = Ge – Pb) in Abbildung 57. Für die zweite E–E-Bindung, sowie für das E–E-Bindungssorbital in **5E_PMe₃** zeigt sich besonders für die Komplexe mit E = Si – Pb ein enorm hoher p-Charakter an E. Letzterer steigt für die Bleiverbindungen bis zu 97.6% und ist damit höher als in den analogen Carbenkomplexen. Die entsprechenden Molekülorbitale sind die HOMOs (HOMO–1 für E = C) in **5E_PMe₃** (Abbildung 56) und HOMOs (HOMO–1 für E = Ge – Pb) in **6E_PMe₃** (Abbildung 57), die jeweils der E–E- σ -Bindung zugeordnet werden können, an E aber klar p-Charakter besitzen. Sie resultieren aus dem besetzten $2\sigma_g^+$ -Orbital, welches in den Gruppe 13-Komplexen nur durch elektronische Anregung in **6In_PMe₃** vorliegt. Wie sich bereits in der EDA-NOCV gezeigt hat, ist die π -Rückdonierung aus diesem Orbital in Komplexe schwererer Heteroatome E stärker ausgeprägt, denn die Beteiligung dieses Orbitals an der (+)/(+)- σ -Donierung ist in diesen Fällen schwächer.

5.3.2.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung

Auch für die Phosphinkomplexe wurden EDA-NOCV-Rechnungen zur Untersuchung der E–E-Bindung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 aufgeführt. Die Komplexe **5E_PMe₃** und **6E_PMe₃** wurden entlang der E–E-Bindung in zwei gleiche Molekülfragmente gespalten. Analog der Besetzung in den Carbenkomplexen der Elemente E = Si – Pb wurde dabei für das $[(\text{PMe}_3)(\text{EH})]$ -Fragment ein Dublett-Zustand gewählt, bei dem in den Komplexen mit E = Si – Pb das energetisch höchste π -Grenzbital einfach besetzt ist, während das darunter liegende Orbital mit σ -Symmetrie doppelt besetzt ist. Für **5C_PMe₃** ist die Besetzung beschriebener Orbitale in diesem Fragment umgekehrt. $[(\text{PMe}_3)(\text{E})]$ wurde als Triplett mit zwei einfach besetzten Orbitalen von π -Symmetrie berechnet. Da es sich bei den beteiligten Fragmenten um Verbindungen mit ungepaarten Elektronen handelt, werden in der EDA-NOCV entsprechend α - und β -Elektronendichten erhalten, deren äquivalente Energiebeiträge ΔE aufsummiert wurden.

Tabelle 25: EDA-NOCV-Ergebnisse der E-E-Bindung von **5E_PMe₃** und **6E_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(EH)] im Dublett-Zustand und die [(PMe₃)(E)] im Triplett-Zustand. Alle Werte in kcal/mol.

	5E_PMe₃	6E_PMe₃
E = C	D	T
ΔE_{int}	-132.5	-140.4
ΔE_{Pauli}	294.1	552.9
ΔE_{elstat}	-180.5 (42.3%)	-260.8 (37.6%)
ΔE_{orb}	-246.0 (57.7%)	-432.5 (62.4%)
E = Si	D	T
ΔE_{int}	-50.0	-69.4
ΔE_{Pauli}	145.6	196.2
ΔE_{elstat}	-101.2 (51.7%)	-134.2 (50.5%)
ΔE_{orb}	-94.4 (48.3%)	-131.4 (49.5%)
E = Ge	D	T
ΔE_{int}	-42.3	-61.2
ΔE_{Pauli}	124.1	191.1
ΔE_{elstat}	-93.2 (56.0%)	-140.1 (55.5%)
ΔE_{orb}	-73.3 (44.1%)	-112.2 (44.5%)
E = Sn	D	T
ΔE_{int}	-37.4	-57.8
ΔE_{Pauli}	106.5	156.5
ΔE_{elstat}	-87.0 (60.5%)	-128.6 (60.0%)
ΔE_{orb}	-56.9 (49.5%)	-85.7 (40.0%)
E = Pb	D	T
ΔE_{int}	-33.7	-64.0
ΔE_{Pauli}	89.7	137.3
ΔE_{elstat}	-75.9 (61.5%)	-121.6 (60.4%)
ΔE_{orb}	-47.5 (38.5%)	-79.8 (39.6%)

In den im Strukturtyp übereinstimmenden Gruppe 14-Komplexen von E = Si – Pb zeigen sich wie bereits in den Gruppe 13-Verbindungen stärkere E–E-Bindungen in den Phosphinkomplexen. In den Kohlenstoffkomplexen, in denen sich hier typisch für die Komplexe der Heteroatome aus der zweiten Periode deutlich stärkere E–E-Bindungen zeigen als in den Verbindungen der schwereren Homologen, ist die C–C-Bindung in **5C_PMe₃** fast genauso stark wie im analogen Carbenkomplex, während für **6C_PMe₃** die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} mit -140.4 kcal/mol deutlich unter derer für die fast lineare Verbindung **6C_NHC** mit -229.0 kcal/mol liegt. Dies ist in der sehr großen Pauli-Repulsionsenergie ΔE_{Pauli} von über 500 kcal/mol begründet. Jedoch sprechen die hohen Anteile von ΔE_{orb} an der attraktiven Wechselwirkungsenergie auch hier für eine eher kovalente Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. In den bisher beschriebenen Komplexen wurde immer ein Abfall der intrinsischen Wechselwirkungsenergie zu Komplexen schwererer Elemente E festgestellt. Dieser Trend ist hier prinzipiell auch zu finden, jedoch weicht die Bleiverbindung **6Pb_PMe₃** durch einen starken Abfall der Pauli-Repulsion von diesem Verhalten ab und ergibt eine stärkere E–E-Bindung als im entsprechenden Zinn-Komplex.

In Abbildung 58 sind exemplarisch für **5Si_PMe₃** die relevanten Deformationsdichten, Molekül- und Fragmentorbitale gezeigt. Den größten Beitrag zur Orbitalenergie macht mit über 85% die Bildung der E–E- σ -Bindung aus den einfach besetzten Orbitalen der Fragmente aus. Bei der Betrachtung dieser SOMOs zeigt sich, warum der in der NBO ermittelte p-Charakter in dieser Bindung an E so dominant ist, denn das SOMO entspricht einem π -Orbital. Zur Bildung der beiden freien Elektronenpaare im HOMO–1 und HOMO–2 (HOMO–3 für E = Pb) in **5E_PMe₃** aus der (+)/(+)- und (+)/(-)-Kombination der HOMOs der Fragmente wird nicht viel Elektronendichte verschoben, was sowohl an den niedrigen Eigenwerten v als auch an den geringen Energiebeiträgen festzustellen ist. Letztere werden zu den schwereren Homologen hin immer kleiner, gleichzeitig sinken die Orbitalenergien der zugehörigen Molekülorbitale. Beide Befunde spiegeln sich ebenfalls in der in der NBO gefundenen Stabilisierung des s-Charakters wider.

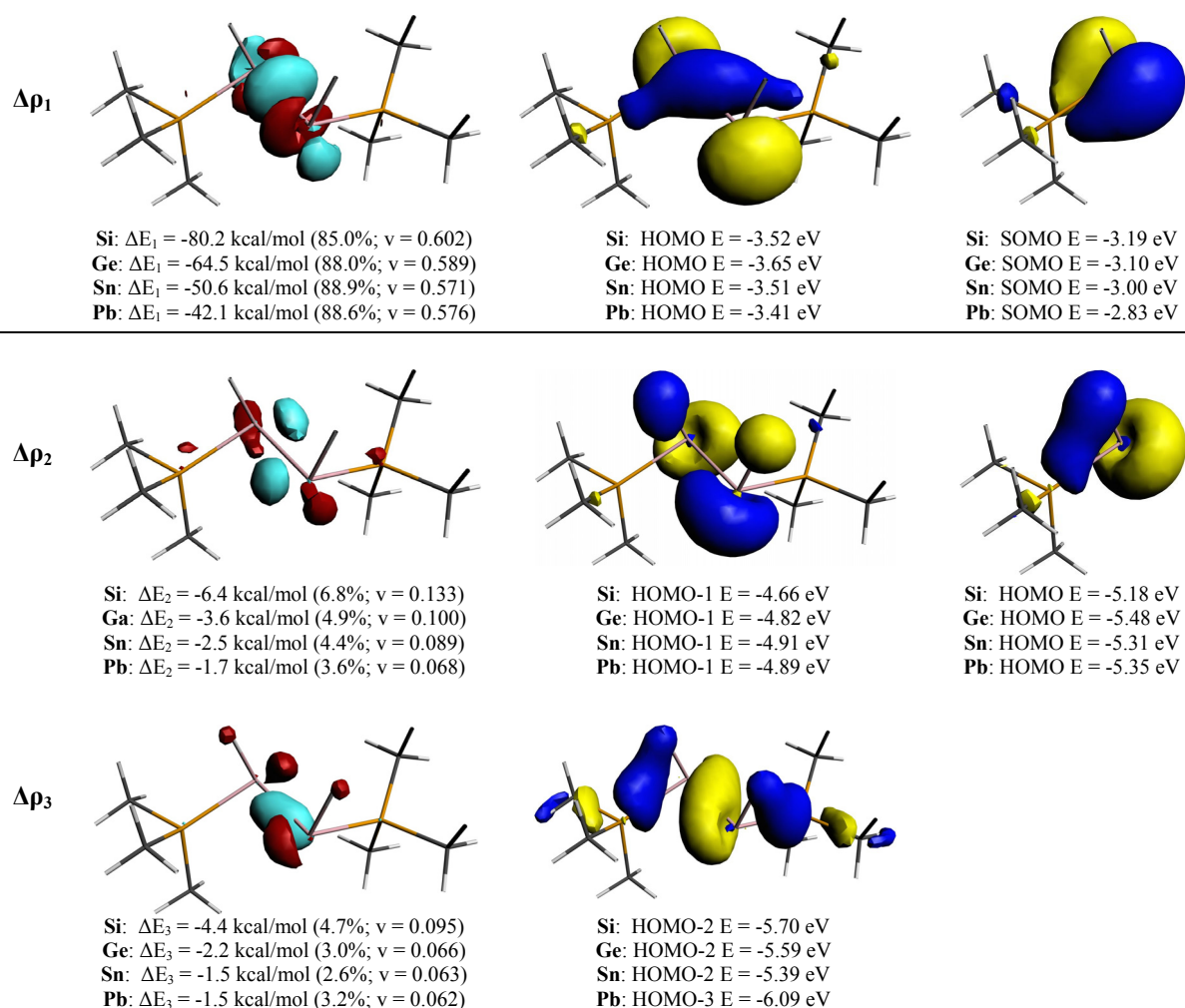


Abbildung 58: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **5Si_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P++-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(EH)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die unterschiedliche Besetzung im $[(\text{PMe}_3)(\text{CH})]$ -Fragment im Vergleich zu seinen schwereren Analoga erklärt die Diskrepanz, die trotz ähnlichem Strukturtyp in den NBO-Ergebnissen von **5C_PMe₃** gefunden wird. Der dort auftretende, vergleichsweise hohe s-Anteil an C in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung resultiert daraus, dass diese Bindung aus den einfach besetzten σ -Orbitalen der Fragmente gebildet wird. Aufgrund der niedrigen energetischen Lage der SOMOs trägt diese Wechselwirkung mit -200.4 kcal/mol maßgeblich zur hohen Orbitalenergie für diesen Komplex bei. Vergleichsweise groß ist aber auch der Beitrag der Fragment-HOMOs, aus deren $(+)/(+)$ - und $(+)/(-)$ -Kombination die Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 der freien Elektronenpaare resultieren. Anders als bei der Kombination der σ -Orbitale der Komplexe mit $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ kommt es hier zu mehr Delokalisierung der Elektronen und damit zu mehr verschobener Elektronendichte in den Deformationsdichten $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$. Entsprechend ist der p-Charakter der freien Elektronenpaare an C in der NBO-Lewis-Struktur sehr hoch. Im Vergleich zur analogen Verbindung mit Carbenliganden sind die Fragmente weniger stark zueinander verdreht. Ein wie in **5C_NHC** vorhandenes HOMO mit C-P- π -Bindungscharakter wird nicht ausgebildet.

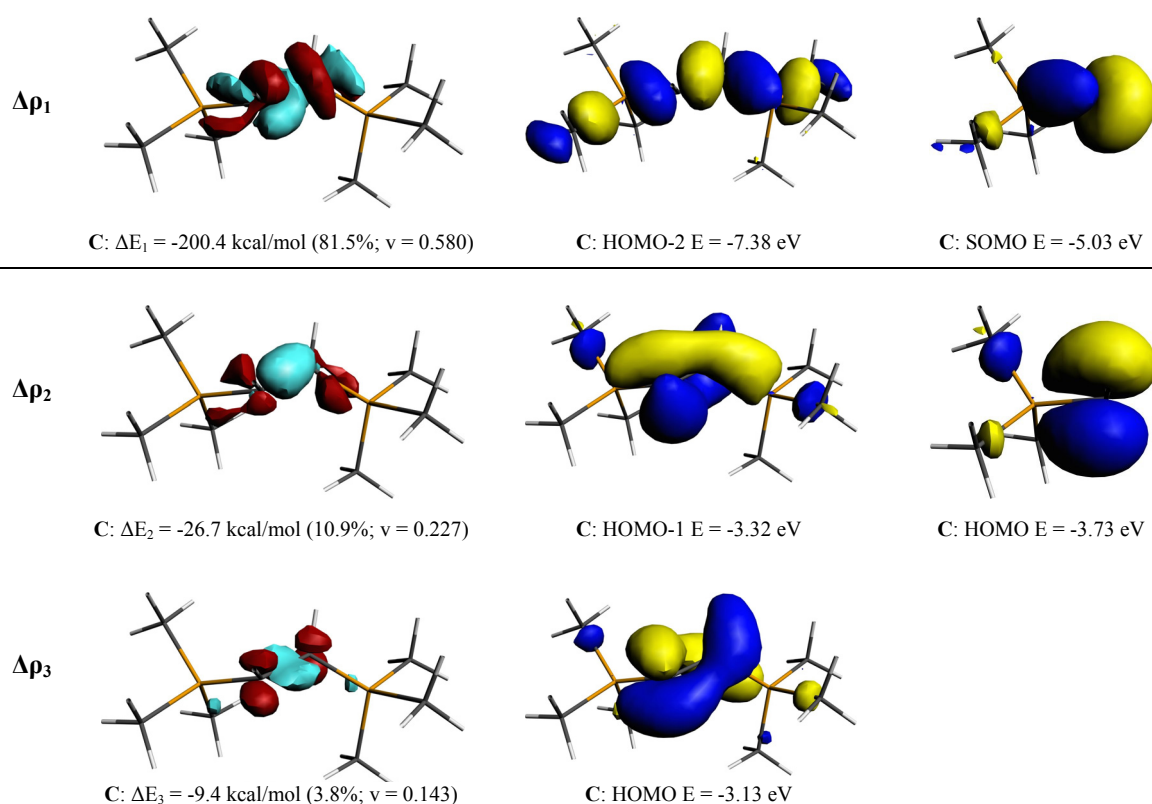


Abbildung 59: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragment-orbitale von **5C_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{PMe}_3)(\text{CH})]$ im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.004; $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Da eine solche zweite C–Ligandbindung zwar für alle Carbenkomplexe, aber nicht für die Phosphinkomplexe gefunden werden konnte, ist der Grund für die Geometrie in **5C_PMe₃** mit ihrer ungewöhnlichen Stellung der Wasserstoffatome zueinander vermutlich im Vorzug der Phosphinkomplexe zur Ausbildung freier Elektronenpaare anstatt einer Doppelbindung zum Mittelfragment zu finden.

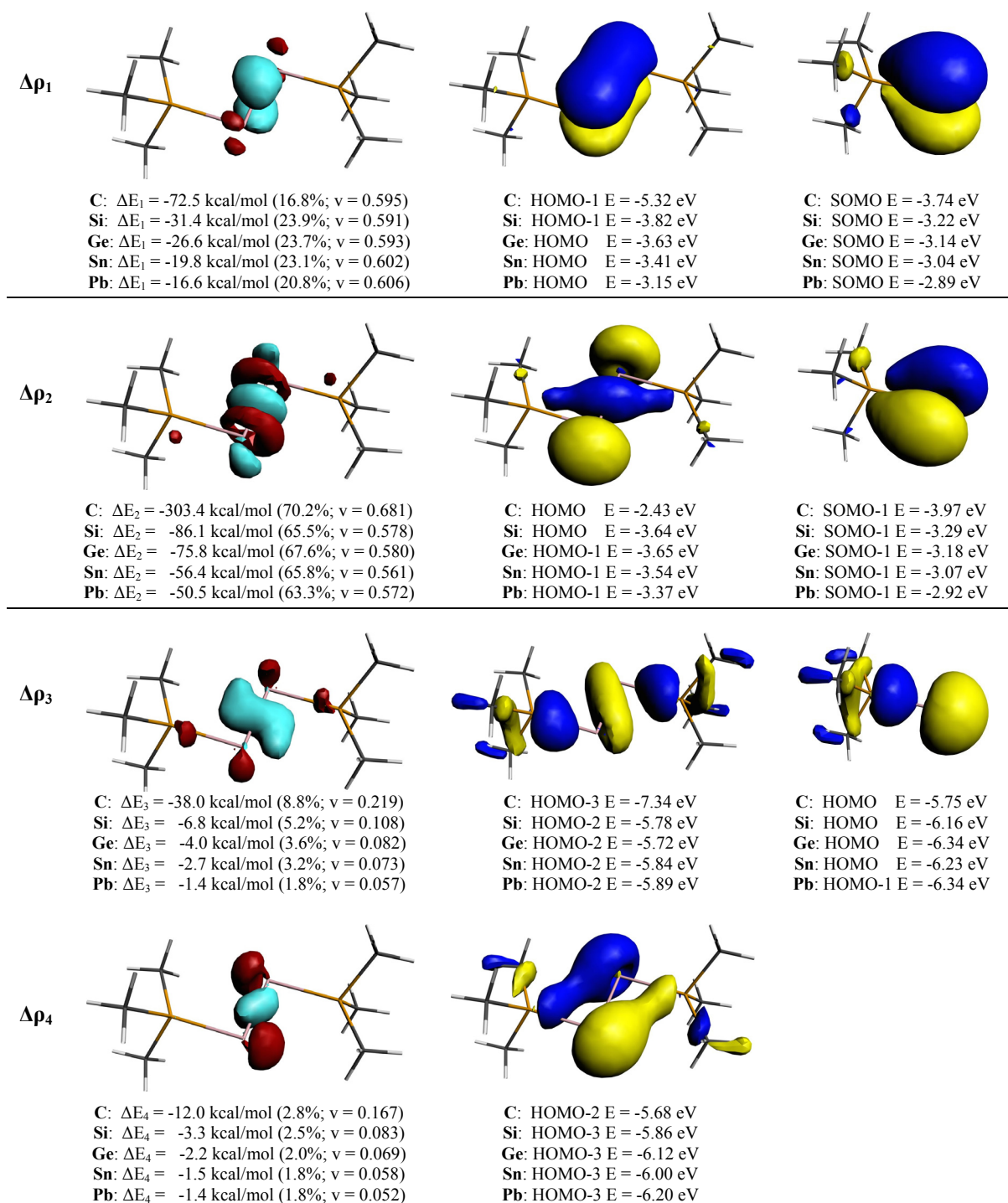


Abbildung 60: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6Si_PMe₃** aus Abbildung 53 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(PMe₃)(E)] im Triplett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Der Hauptanteil der Orbitalenergie in **6E_PMe₃** resultiert erneut aus der Bildung der E–E- σ -Bindung aus einfach besetzten π -Orbitalen der Fragmente. Besonders für die Kohlenstoffverbindung **6C_PMe₃** ist der Beitrag mit -303.4 kcal/mol (70.2%) besonders hoch, während für die schwereren Homologen deutlich niedrigere Beiträge erreicht werden. Hinzu kommt die Bildung der E–E- π -Bindung in $\Delta\rho_1$, die mit 16.8–23.9% ebenfalls stark zur Stabilisierung beiträgt. Das zugehörige Molekülorbital HOMO–1 (HOMO für E = Ge – Pb) entsteht aus den Fragment-SOMOs mit π -Symmetrie und zeigte bereits in der NBO-Analyse nahezu 100% p-Charakter an E. Wie bereits in den Komplexen **5E_PMe₃** der Heteroatome E = Si – Pb wird zur Bildung der freien Elektronenpaare im Gesamtmolekül HOMO–2/HOMO–3 nur wenig Elektronendichte verschoben. Durch die hohe Stabilität des Fragment-HOMOs von σ -Symmetrie, die besonders an schweren Heteroatomen E zu tragen kommt, trägt die Ausbildung der freien Elektronenpaare energetisch nicht wesentlich zur E–E-Bindung bei.

5.4 [(L)(EH)]- und [(L)₂(E₂)]-Systeme der Gruppe 15

Abschließend erfolgt in diesem Abschnitt die Analyse der Gruppe 15-Komplexe [(L)(EH)] und [(L)₂(E₂)] mit E = N – Bi und den Liganden L = NHC, PMe₃. Durch die im Vergleich zu den Gruppe 14-Komplexen um ein Elektron erhöhte Elektronenkonfiguration an E erfolgt die zu den zuvor betrachteten Dimerisierungen analoge Reaktion (**3c**) (Abbildung 61) aus zwei Monomeren **8E_NHC/8E_PMe₃** mit je nur einem Wasserstoffatom an E.

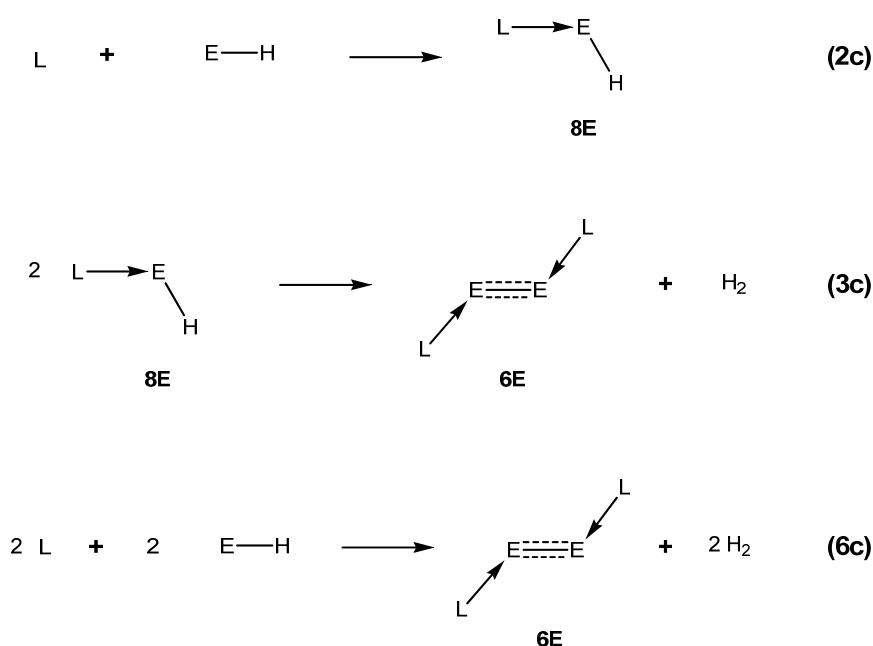


Abbildung 61: Untersuchte Reaktionen (**2c**) – (**6c**) der Gruppe 15-Verbindungen mit L = NHC und PMe₃.

In der Komplexierung (**2c**) liegt die Verbindung **EH** in ihrem Triplett-Grundzustand vor. Durch die Erhöhung der Elektronenanzahl an E entfällt die Betrachtung hydrierter Dimere. Die Dimerisierung (**3c**) ergibt direkt die unhydrierte Verbindung $[(L)_2(E_2)]$.

5.4.1 Systeme mit Carben-Ligand ($L = \text{NHC}$)

Bei den Carbenkomplexen der Gruppe 15 sind ebenfalls in der Gruppe um Wang und Robinson die Phosphorkomplexe $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{P}_2)]$ und $[(\text{NHC}^{\text{Mes}})_2(\text{P}_2)]$, sowie der Arsenkomplex $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{As}_2)]$ bereits synthetisiert worden^[42]. Der Komplex $[(\text{NHC})_2(\text{N}_2)]$ wurde in der Gruppe um Himmel dargestellt^[186]. Die übrigen Gruppe 15-Komplexe mit NHC sind nur theoretisch bekannt^[170].

5.4.1.1 Geometrien und Energien

In Abbildung 62 sind die optimierten Geometrien der Gruppe 15-Carbenkomplexe, sowie der unkomplexierten **EH** gezeigt. Die wichtigsten Bindungslängen, sowie Bindungs- und Diederwinkel und die Molekülsymmetrien sind angegeben. Experimentelle Werte der **EH**^[187-191], sowie für **6N_NHC**^[192], **6P_NHC**^[193] und **6As_NHC**^[194] mit substituierten Liganden sind in Klammern angegeben.

Die Übereinstimmung mit der experimentellen Struktur von $[(\text{NHC})_2(\text{N}_2)]$ ist gut, für die schwereren Komplexe gilt dies nur im Hinblick auf die Bindungslängen und Bindungswinkel. In den beiden experimentellen Phosphor- und Arsenkomplexen der mit Diisopropylphenyl substituierten Carbenliganden liegt eine planare C–E–C-Einheit vor. Dort liegen auch die Carbenringe mit einer nur geringen Abweichung von weniger als 2° in der Molekülebene. Die berechneten Minimumsgeometrien mit methylsubstituierten Carbenen zeigen mit C–E–C-Diederwinkeln um 130° und ihren C_2 -Symmetrien einen deutlichen Unterschied. Allein den größeren Raumanspruch der sperrigeren NHC^{Dipp} -Liganden als Grund für die *gauche*-Anordnung anzuführen ist aufgrund dieser starken Veränderung des Diederwinkels zweifelhaft. Die Situation weist eher auf eine andere Bindungssituation hin. Die Gründe liegen vermutlich in den verschiedenen Donor-Akzeptoreigenschaften des mit Methyl substituierten NHC-Liganden im Vergleich zu NHC^{Dipp} , die in dieser Arbeit nicht betrachtet werden. Ein weiterer Hinweis darauf ist die experimentelle Geometrie des $[(\text{NHC}^{\text{Mes}})_2(\text{P}_2)]$ -Komplexes, deren C–P–P-C-Diederwinkel gut mit dem in der berechneten Struktur von **6P_NHC** übereinstimmt.

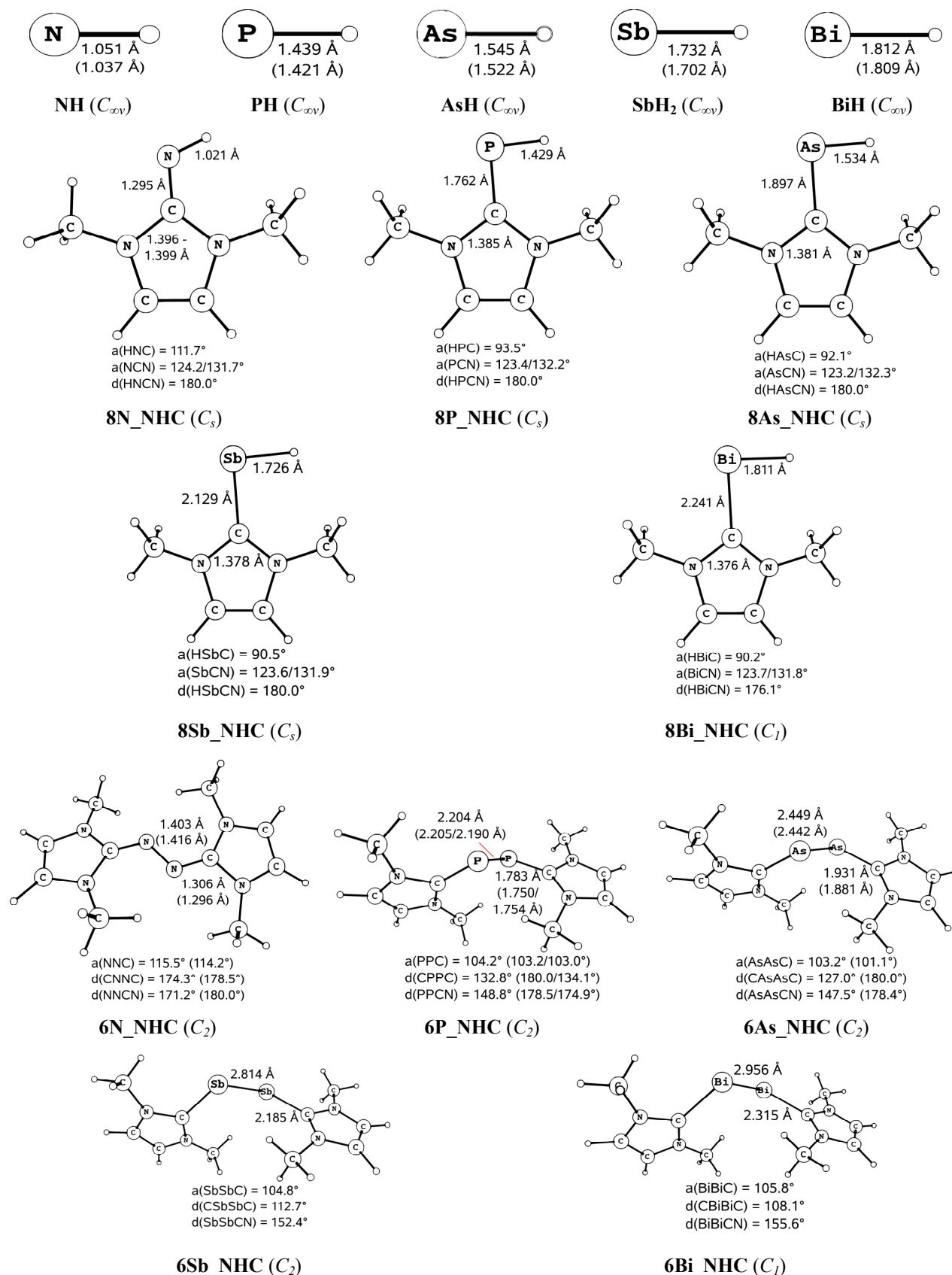


Abbildung 62: Optimierte Geometrien der NHC-Komplexe auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°]. Experimentelle Werte für die EH und für die Systeme mit substituierten Carbenliganden sind in Klammern.

Die Monomere [(NHC)(EH)] (**8E_NHC**) liegen alle in C_s -Symmetrie vor, in der das Wasserstoffatom der EH-Einheit mit dem Carbenring in einer Ebene liegt. In allen Fällen verkürzt sich der E–H-Abstand bei Komplexierung von freiem **EH** nur minimal, während sich die C^{NHC} –N-Bindung im Vergleich zu freiem Carben leicht verlängert. Der Winkel C^{NHC} –E–H zwischen der Donor-Akzeptorbindung und der E–H-Bindung liegt für den Stickstoffkomplex bei 111.7° und verkleinert sich bei den schwereren Komplexen von 93.5° in **8P_NHC** bis auf 90.2° in der Bismutverbindung. Dies ist ein Hinweis auf den größeren elektronischen Einfluss des freien Elektronenpaares an den schwereren E. In diesem Zusammenhang fällt ebenso auf, dass der N – C^{NHC} –E-Winkel in den einzelnen Monomeren nicht auf beiden Seiten gleich ist, sondern auf der zum EH-Wasserstoff hingewandten Seite um $7.5 - 9.1^\circ$ größer ist.

Der Stickstoffkomplex [(NHC) $_2$ (N $_2$)] (**6N_NHC**) hat wie seine schwereren Analoga C_2 -Symmetrie, weicht aber mit einem C–N–N–C-Diederwinkel von 174.3° nur gering von der Planarität ab. Dieser Diederwinkel verkleinert sich für Komplexe schwererer Gruppe 15-E zunehmend von 132.8° für E = P über 127.0° für E = As und 112.7° für E = Sb bis hin zu 108.1° in [(NHC) $_2$ (Bi $_2$)]. In den schwereren Homologen liegt also eher eine rechtwinklige Anordnung vor, während die Liganden in den leichteren Analoga eher planar ausgerichtet sind. Dies weist bereits auf eine Bindungssituation hin, in der freie Elektronenpaare an E vorliegen. Für den schwersten Komplex **6Bi_NHC** wird für die Minimumsstruktur lediglich eine Geometrie in C_1 -Symmetrie gefunden, die sich aber nur geringfügig von C_2 unterscheidet.

Bei Dimerisierung und gleichzeitiger Dehydrierung (**3c**) verlängern sich die C^{NHC} –E-Bindungen im Vergleich zu den Monomeren geringfügig.

In Tabelle 26 sind die berechneten Energien der Reaktionen (**2c**) – (**6c**) aus Abbildung 62 aufgeführt. Die Übereinstimmung der erhobenen Daten der drei Niveaus ist gut. Im Folgenden werden die bei Raumtemperatur relevanten freien Gibbs-Energien diskutiert. Wie bereits für die Komplexe der Gruppen 13 und 14 beobachtet, zeichnet sich auch in den Komplexierungsenergien der Gruppe 15-Komplexe ein Trend ab, bei dem die Reaktion (**2c**) in allen Fällen exergonisch verläuft und zu schwereren Komplexen [(NHC)(EH)] hin ungünstiger wird.

Trotz der zu überwindenden Anregungsenergie, die benötigt wird um die im Triplett-Grundzustand vorliegenden **EH** in den Singlett-Referenzzustand zu überführen (NH: 54.1 kcal/mol, PH: 34.7 kcal/mol, AsH: 7.7 kcal/mol, SbH: 28.2 kcal/mol und BiH: 26.8 kcal/mol) sind die Komplexierungsreaktionen für die Komplexe **8E_NHC** für E = P – Bi

stärker exergonisch als in den Gruppe 13- und 14-Komplexen. Die Komplexbildungsenergie für **8N_NHC** liegt nur 11.1 kcal/mol unter der des analogen Kohlenstoffkomplexes. Mit Ausnahme von [(NHC)(NH)] verfügen die Gruppe 15-Monomere also über stärkere Donor-Akzeptorbindungen als ihre Vertreter der Gruppe 14.

Tabelle 26: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien der Reaktionen (**2c**) bis (**6c**) aus Abbildung 61 mit L = NHC auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau in Klammern. Alle Werte in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
N	(2c)	-109.5 (-110.7; -103.3)	-105.2 (-106.4; -103.1)	-95.8 (-97.1; -93.7)
N	(3c)	40.3 (39.5; 40.9)	35.7 (34.9; 36.3)	40.8 (40.0; 41.4)
N	(6c)	-178.6 (-181.9; -173.8)	-174.7 (-177.9; -169.8)	-150.9 (-154.2; -146.0)
P	(2c)	-66.2 (-68.6; -65.5)	-63.8 (-66.1; -63.1)	-53.9 (-56.2; -53.2)
P	(3c)	8.2 (3.9; 8.6)	6.6 (2.3; 7.0)	11.0 (6.7; 11.4)
P	(6c)	-124.3 (-133.2; -122.5)	-121.0 (-129.9; -119.2)	-96.8 (-105.8; -95.0)
As	(2c)	-53.9 (-57.7; -53.9)	-51.8 (-55.7; -51.8)	-42.3 (-46.2; -42.3)
As	(3c)	1.1 (-4.2; -0.1)	0.5 (-4.9; -0.7)	4.9 (-0.5; 3.7)
As	(6c)	-106.6 (-119.6; -107.8)	-103.2 (-116.2; -104.4)	-79.8 (-92.8; -81.0)
Sb	(2c)	-40.6 (-45.3; -41.5)	-38.9 (-43.6; -39.7)	-29.3 (-34.0; -30.2)
Sb	(3c)	-9.8 (-16.0; -12.0)	-10.0 (-16.2; -12.1)	-4.4 (-10.6; -6.7)
Sb	(6c)	-91.1 (-106.7; -94.9)	-87.8 (-103.4; -91.6)	-63.1 (-78.7; -66.9)
Bi	(2c)	-33.3 (-36.8; -32.6)	-32.4 (-35.8; -31.7)	-21.9 (-25.4; -21.2)
Bi	(3c)	-17.7 (-26.3; -22.4)	-16.6 (-25.2; -21.3)	-10.8 (-19.4; -15.5)
Bi	(6c)	-84.4 (-99.8; -87.7)	-81.4 (-96.8; -84.7)	-54.7 (-70.1; -58.0)

Der Trend bei der Dimerisierungsreaktion (**3c**) deckt sich gut mit den Beobachtungen für die Gruppe 13- und 14-Komplexe. Diese zeigten bereits eine exergonisch verlaufende Dimerisierung für die Komplexe mit E der zweiten und dritten Periode, einen thermoneutralen Verlauf für die Komplexe der vierten Periode und Exergonie für die beiden jeweils schwersten Komplexe. Die Dimerisierungsenergien für die Verbindungen der Gruppe 15 liegen im Vergleich mit den anderen Gruppen etwas ungünstiger.

Für die Gesamtreaktion (**6c**) zeichnet sich ebenfalls ein ähnliches Bild wie in den Gruppe 14-Verbindungen ab: die leichten Stickstoffkomplexe liefern mit -150.9 kcal/mol die mit Abstand günstigsten Energien und zu den schwereren Komplexen hin verläuft die Gesamtreaktion immer weniger exergonisch (N > P > As > Sb > Bi). Die resultierenden Energien sind mit denen der Gesamtreaktion (**6b**) der Gruppe 14 vergleichbar, wobei sie für den leichtesten Komplex **6E_NHC** mit E = N und den schwersten mit E = Bi energetisch etwas ungünstiger verlaufen, während für die Komplexe mit E = P – Sb die Energien über denen der analogen Verbindungen der Gruppe 14 liegen.

5.4.1.2 Bindungsanalysen

5.4.1.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung

In Tabelle 27 sind die EDA-Ergebnisse der Gruppe 15-Verbindungen angegeben. Zur Untersuchung der Donor-Akzeptorbindung wurden die Komplexe in die Liganden NHC bzw. (NHC)₂ und in eine EH- bzw. E₂-Einheit im jeweiligen elektronischen Referenzzustand des Gesamtkomplexes fragmentiert.

Tabelle 27: EDA-Ergebnisse von **6E_NHC** und **8E_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden NHC bzw. (NHC)₂ und die (E_mH_n)-Einheit im elektronischen Referenzzustand. Alle Werte in kcal/mol.

	8E_NHC	6E_NHC (¹ Γ _g)	6E_NHC (X ¹ Σ _g ⁺)
E = N	C _s	C ₂	-
ΔE _{int}	-166.3	-374.3	-
ΔE _{Pauli}	620.1	1237.7	-
ΔE _{elstat}	-268.1 (34.1%)	-530.5 (32.9%)	-
ΔE _{orb}	-518.4 (65.9%)	-1081.6 (67.1%)	-
ΔE _{a'/a}	-462.2 (89.2%)	-499.4 (46.2%)	-
ΔE _{a''/b}	-56.2 (10.8%)	-582.2 (53.8%)	-
E = P	C _s	C ₂	C ₂
ΔE _{int}	-102.3	-218.0	-78.0
ΔE _{Pauli}	269.8	677.3	853.5
ΔE _{elstat}	-183.3 (49.3%)	-409.4 (45.7%)	-441.9 (47.4%)
ΔE _{orb}	-188.8 (50.7%)	-485.9 (54.3%)	-489.6 (52.6%)
ΔE _{a'/a}	-154.9 (82.1%)	-215.5 (44.4%)	-205.9 (42.1%)
ΔE _{a''/b}	-33.9 (18.0%)	-270.4 (55.7%)	-
E = As	C _s	C ₂	C ₂
ΔE _{int}	-87.9	-181.9	-65.5
ΔE _{Pauli}	234.7	608.8	681.6
ΔE _{elstat}	-177.4 (55.0%)	-384.5 (48.6%)	-385.9 (51.7%)
ΔE _{orb}	-145.2 (45.0%)	-406.1 (51.4%)	-361.1 (48.3%)
ΔE _{a'/a}	-118.9 (81.9%)	-314.8 (61.2%)	-169.0 (46.8%)
ΔE _{a''/b}	-26.3 (18.1%)	-199.4 (28.8%)	-192.1 (53.2%)
E = Sb	C _s	C ₂	C ₂
ΔE _{int}	-71.8	-149.5	-53.6
ΔE _{Pauli}	184.7	477.1	514.6
ΔE _{elstat}	-155.0 (60.4%)	-318.6 (50.9%)	-318.5 (56.1%)
ΔE _{orb}	-101.6 (39.6%)	-308.0 (49.2%)	-249.7 (44.0%)
ΔE _{a'/a}	-81.2 (80.0%)	-127.9 (41.5%)	-120.7 (48.4%)
ΔE _{a''/b}	-20.3 (20.0%)	-180.1 (58.8%)	-129.0 (51.7%)
E = Bi	C _s	C ₂	C ₂
ΔE _{int}	-62.4	-133.0	-46.9
ΔE _{Pauli}	159.7	476.0	423.3
ΔE _{elstat}	-137.3 (61.8%)	-295.8 (48.6%)	-272.2 (57.9%)
ΔE _{orb}	-84.8 (38.2%)	-313.2 (51.4%)	-198.1 (42.1%)
ΔE _{a'/a}	-68.1 (80.4%)	-124.6 (39.8%)	-116.9 (59.0%)
ΔE _{a''/b}	-16.7 (19.7%)	-188.6 (60.2%)	-81.2 (41.0%)

Da der Referenzzustand im Gesamtkomplex der $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ mit $\text{E} = \text{P} - \text{Bi}$ nicht eindeutig bestimmt werden konnte, wurden für diese Verbindungen zwei mögliche Besetzungen von E_2 in Betracht gezogen. Die Monomere wurden in C_s -Symmetrie gerechnet. Die gewählte Symmetrie für alle Dimere **6E_NHC** ist C_2 , inklusive des Komplexes $[(\text{NHC})_2(\text{Bi}_2)]$, dessen Minimumsgeometrie eine leichte Abweichung von der C_2 -Symmetrie aufweist. Dissoziations- und Präparationsenergien wurden innerhalb der EDA nicht berechnet.

In der EDA der Verbindungen **8E_NHC** wurde das NHC-Fragment im elektronischen Grundzustand und die EH-Einheit im elektronisch angeregten Referenzzustand berechnet. Der Referenzzustand der EH ist dabei $^1\Pi_u$, in dem das zur Molekülebene senkrechte π -Orbital doppelt besetzt ist (HOMO), während das dazu senkrechte π -Orbital vakant bleibt (LUMO).

Der Unterschied zwischen den intrinsischen Wechselwirkungsenergien der Donor-Akzeptorbindung in **8N_NHC** im Vergleich zu den Verbindungen schwererer E ist weniger stark als in den Komplexen der Gruppe 13 und 14, bei denen die Donor-Akzeptorbindungen für die leichten Komplexe der zweiten Periode deutlich stärker sind als in ihren schwereren Homologen. Dies liegt an der hohen Pauli-Repulsion von 620.1 kcal/mol in $[(\text{NHC})(\text{NH})]$, die einen großen Teil der ebenfalls hohen attraktiven Energiebeiträge aufhebt. Des Weiteren entsprechen die energetischen Trends im Wesentlichen denen in den früheren Gruppen gefundenen: Die Donor-Akzeptor-Bindungsstärke sinkt mit höherer Ordnungszahl innerhalb der Gruppe von -166.3 kcal/mol in **8N_NHC** bis auf -62.4 kcal/mol in **8Bi_NHC**. Für die schwereren $[(\text{NHC})(\text{EH})]$ mit $\text{E} = \text{P} - \text{Bi}$ ergeben sich dabei höhere Energiebeiträge und damit stärkere Donor-Akzeptorbindungen als in den analogen Gruppe 13- und 14-Komplexen. Während im Stickstoffkomplex der Orbitalterm in den attraktiven Wechselwirkungsenergien mit 65.9% Beteiligung deutlich dominiert, liegt im $[(\text{NHC})(\text{PH})]$ ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen letzterem und dem elektrostatischen Energiebeitrag vor. In den Komplexen mit $\text{E} = \text{As} - \text{Bi}$ steigt der elektrostatische Beitrag zunehmend an und dominiert die attraktiven Wechselwirkungen. Die Donor-Akzeptorbindung wird also mit zunehmender Ordnungszahl weniger kovalent. Der Orbitalterm wird in allen Fällen zu 80 – 90% von den in der Spiegelebene liegenden Beiträgen bestimmt, also den Beiträgen der σ -Donierung und den in der Ringebene liegenden π -Beiträgen. Eine genauere Betrachtung erlauben die Ergebnisse der EDA-NOCV in Abbildung 63 (repräsentativ für **8P_NHC**).

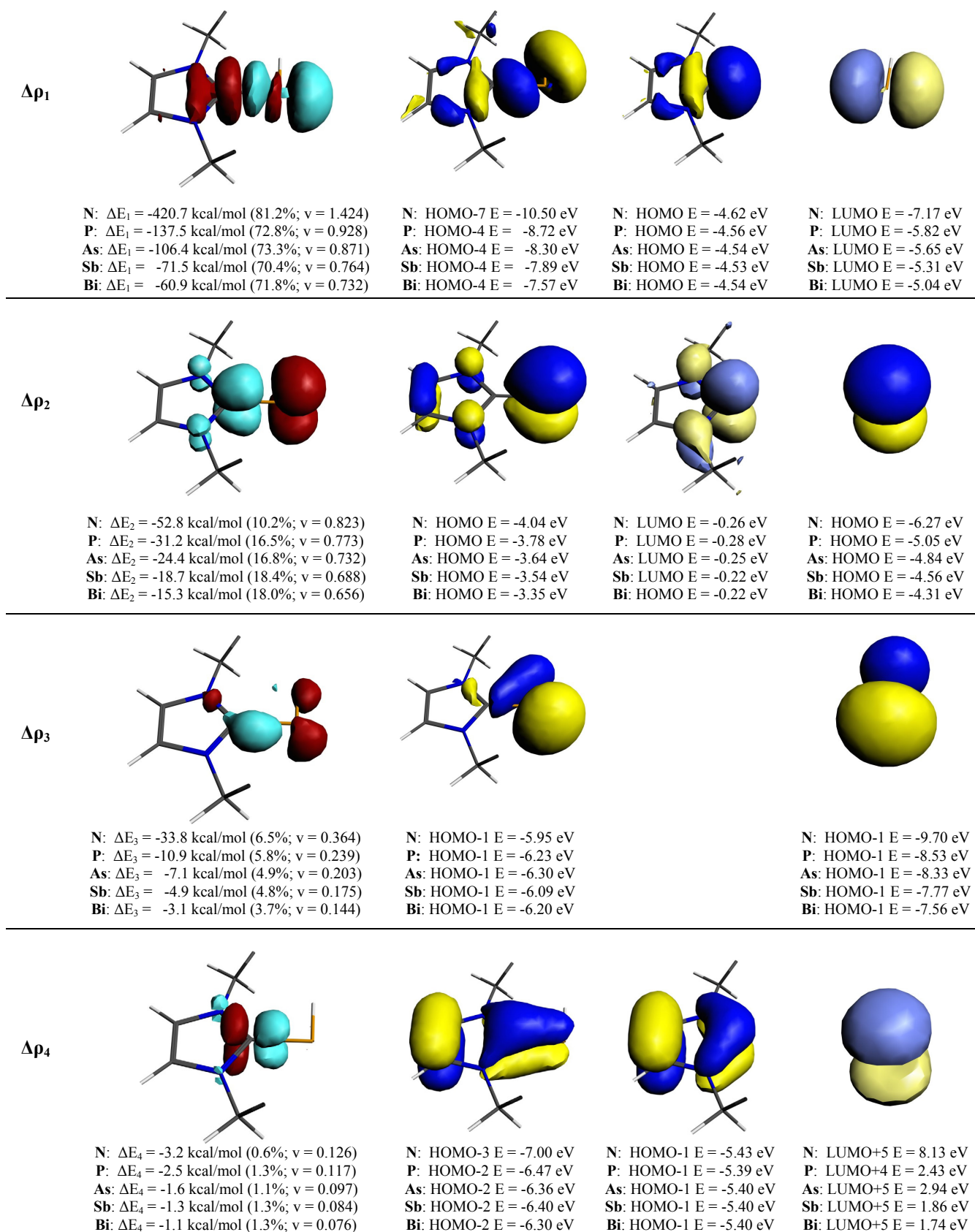


Abbildung 63: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **8P_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden NHC und die (EH)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.004; $\Delta\rho_2$: 0.002; $\Delta\rho_3$: 0.001 und $\Delta\rho_4$: 0.0005; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die durch $\Delta\rho_1$ dargestellte Deformationsdichte der σ -Donierung des freien Elektronenpaares des Liganden-HOMOs in das π -LUMO der EH-Einheit trägt für die Komplexe mit $E = P - Bi$ energetisch knapp über 70% zum Orbitalterm bei. Bei der Stickstoffverbindung, für die das LUMO mit -7.17 eV deutlich unter denen der schwereren Homologen liegt, ist der Anteil mit 81.2% höher. Dort wird ebenso ein signifikant höherer Eigenwert $v = 1.424$, also mehr Elektronendichteverchiebung, erreicht. Das resultierende Molekülorbital ist das tiefliegende HOMO-7, während die energetische Stabilisierung in den schwereren Analoga nur bis zum HOMO-4 ausreicht.

Weitere signifikante Beiträge sind die π -Rückdonierungen in $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$. Den größeren energetischen Beitrag mit mehr verschobener Elektronendichte liefert die Rückdonierung des π -HOMOs der EH-Einheit in das zur Ringebeine senkrechte π -Akzeptororbital (LUMO) am Liganden. Diese Donierung trägt mit 10 – 20% zu ΔE_{orb} bei und resultiert im Molekül-HOMO. Zusätzlich erfolgt π -Rückdonierung aus dem EH- σ -HOMO-1, welches einem freien Elektronenpaar an E entspricht, in das in der Carbenringebene liegende π -Akzeptororbital. Letzteres liegt energetisch hoch und ist aufgrund der niedrigen Orbitalkoeffizienten an E und der damit verbundenen schlechten Visualität hier nicht gezeigt. Durch den Effekt des inerten Elektronenpaares wird mit zunehmender Größe von E das freie Elektronenpaar an E stabilisiert. Dadurch wird nur wenig Elektronendichte verschoben und der energetische Beitrag zur Orbitalenergie beträgt lediglich 4 – 7%. Ein weiterer, aber kaum signifikanter Beitrag ist die π -Donierung des Liganden-HOMO-1 in das LUMO+5 (LUMO+4 für **8P_NHC**). Aufgrund des höheren Hydrierungsgrades und den daraus resultierenden Orbitalsymmetrien der EH_n -Fragmente ist eine solche π -Donierung in den Monomeren der Gruppen 13 und 14 nicht zu finden. In ihrer Summe führen die einzelnen attraktiven Energiebeiträge dazu, dass die Donor-Akzeptorbindungen in den Gruppe 15-Monomeren stärker sind als für die Gruppe 13 und 14. Die Molekülgrenzorbitale weisen auf Doppelbindungscharakter der Donor-Akzeptorbindung hin.

Alternative EDA-Rechnungen mit Fragmenten im Triplettzustand wurden durchgeführt, um auf den Doppelbindungscharakter der $C^{NHC}-E$ -Bindung zu testen. Sie ergaben in allen Fällen höhere intrinsische Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} und werden daher hier nicht besprochen.

Der elektronische Grundzustand der Gruppe 15-Dimere E_2 ist der in Abbildung 64 gezeigte $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand^[195-199] mit doppelt besetzten $1\pi_u$ -Orbitalen und dem $2\sigma_g^+$ -HOMO. Der für die EDA gewählte Referenzzustand von N_2 ist der zweifach angeregte $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand, in dem nur eines der $1\pi_u$ -Orbitale und das in der gleichen Ebene liegende $1\pi_g$ -Orbital besetzt sind. Eine solche

Besetzung ist auch für die schwereren Homologen mit $E = P - Bi$ denkbar. Aufgrund der *gauche*-Anordnung der Liganden in diesen Komplexen ist jedoch auch eine E_2 -Besetzung im Grundzustand möglich. Die σ -Donierungsorbitale der Liganden zeigen Bereiche der Überlappung mit den unbesetzten E_2 -Orbitalen in beiden angesprochenen Besetzungen. Tatsächlich ergibt eine EDA mit E_2 im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ geringere Werte im Orbitalbeitrag ΔE_{orb} für die Dimere mit $E = As - Bi$ und weist somit auf eine bessere Überlappung der Fragmentorbitale hin. Des Weiteren unterscheidet sich diese Besetzung von E_2 ($E = P - As$) von der Besetzung von N_2 in **6N_NHC** und könnte damit ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Struktur motive des planaren Stickstoffkomplexes und seiner gestauchten schwereren Homologen sein. Allerdings ist die Form der Molekülorbitale der **6E_NHC** ein starkes Indiz für Donierungen zwischen den Ligandenorbitalen und den Orbitalen von E_2 im $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand. Im Folgenden werden die EDA-Ergebnisse für die Analysen mit beiden Besetzungen gegenübergestellt und diskutiert.

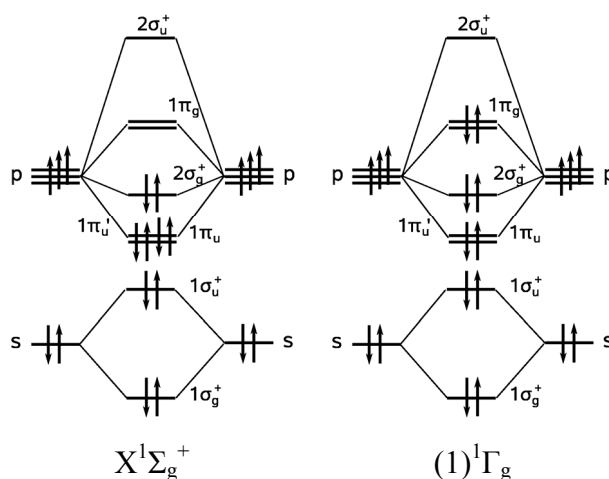
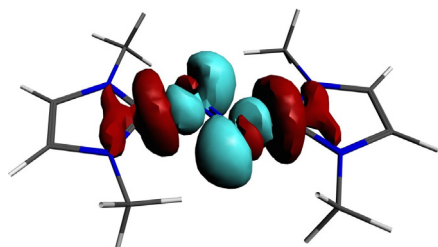
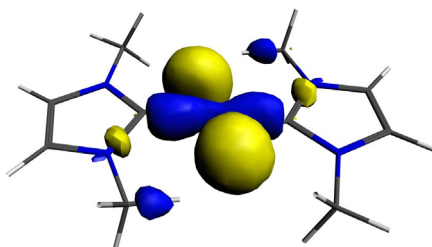
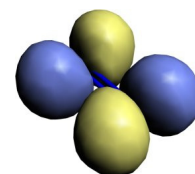
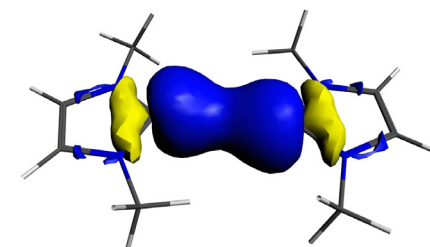
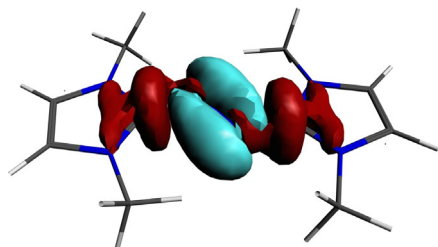
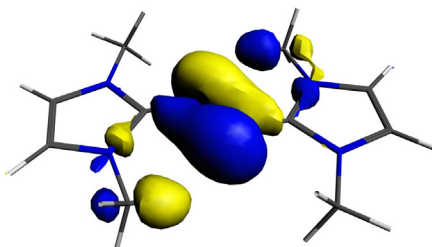
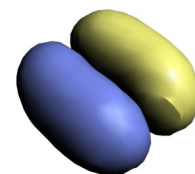
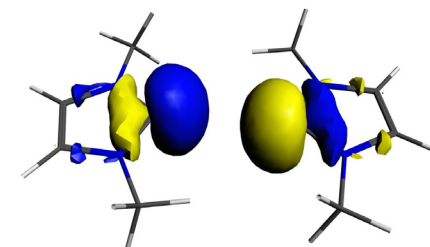
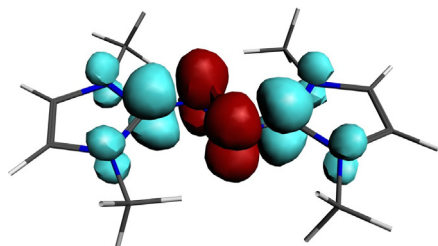
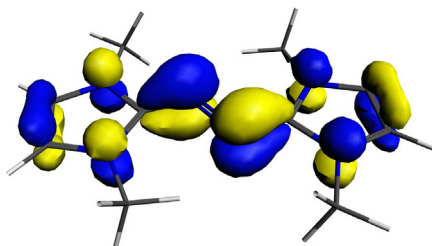
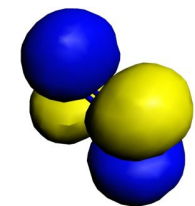
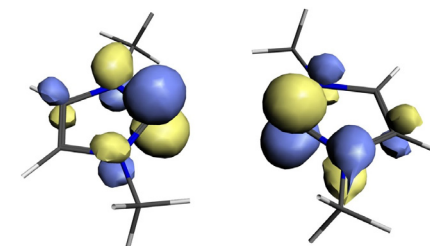


Abbildung 64: Schematische Ansicht der relevanten elektronischen Zustände von E_2 ($E = N - Bi$).

Für die Berechnungen mit E_2 im angeregten $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand ergibt sich nach Dimerisierung zu **6E_NHC** für die Donor-Akzeptor-Bindungsstärke in den Dimeren für alle Gruppe 15-Carbenkomplexe ein etwa doppelt so hoher Energiebeitrag ΔE_{int} als in den entsprechenden Monomeren. Dies korreliert mit den Beobachtungen der Gruppe 13- und Gruppe 14-Komplexe, bei denen nach der Dimersisierung etwa gleichstarke Donor-Akzeptorbindungen gefunden werden wie im Monomer. Eine Verdoppelung der Einzelbeiträge der Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} und der attraktiven Beiträge ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} ist aber nur für die Stickstoffverbindungen zu finden. Der Orbitalterm (Deformationsdichten $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$ in Abbildung 65) für **6N_NHC** besteht zu über 80% aus den beiden σ -Donierungsbeiträgen. Der Anteil der (+)/(-)-Donierung des Liganden HOMO in das N_2 -LUMO von π -Symmetrie ist energetisch etwas größer. Das $1\pi_u$ -Orbital, aus dem

in der elektronischen Anregung zum $^1\Gamma_g$ -Zustand zwei Elektronen entfernt wurden, liegt mit -10.52 V energetisch sehr tief, wodurch ein ebenfalls niedriges Molekülorbital HOMO-7 resultiert. Letzteres weist die Form entlang der N-N-Achse delokalisierte freier Elektronenpaare an den N-Atomen auf. Geringfügig mehr Elektronendichte wird bei der (+)/(+)-Donierung verschoben, die aus dem Liganden-HOMO-1 in das π^* -LUMO der N_2 -Einheit stattfindet und das HOMO-1 des Moleküls ergibt, welches ebenfalls den Charakter freier Elektronenpaare an N besitzt. Die durch die Deformationsdichten $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$ repräsentierte π -Rückdonierung der zum LUMO und LUMO+1 von N_2 senkrechten, besetzten π - und π^* -Orbitale trägt energetisch nur wenig zur Stabilisierung bei, jedoch sind die dort verschobenen Elektronendichten verhältnismäßig groß. Die Elektronendichteverchiebung findet für die Rückdonierung des π^* -HOMOs in das LUMO+4 des Liganden von den N-Atomen hin zu den Carbenkohlenstoffatomen statt und erreicht einen Eigenwert v von über 1. Dies sollte zu einer Erhöhung der Bindungsordnung der Donor-Akzeptorbindung beitragen. Bei der Rückdonierung des in gleicher Ebene liegenden π -HOMO-1 in das LUMO des Liganden liegt der Eigenwert v bei immerhin noch 0.549, das resultierende Molekülorbital ist von Form einer N-N- π -Bindung (HOMO-6) mit starker Delokalisierung zu den Carbenkohlenstoffatomen. Zusammen mit dem HOMO aus der Rückdonierung weist dies auf eine π -Bindung zwischen den Stickstoffatomen und den Carbenliganden hin, die aufgrund der geringen Beteiligung aber nur schwach ausgeprägt ist. Kleinere Beiträge der π -Rückdonierung in energetisch hoch liegende Liganden- π -Orbitale, die in der Carbenebene liegen, sind durch die Deformationsdichten $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$ repräsentiert. Die Donierung erfolgt aus den N_2 -Orbitalen $1\sigma_u^+$ und $2\sigma_g^+$. Durch die starke Delokalisierung der Orbitale über die Liganden ist es jedoch schwierig dieser Wechselwirkung eindeutig Molekülorbitale zuzuordnen.

$\Delta\rho_1$ N: $\Delta E_1 = -424.4$ kcal/mol (39.2%; $\nu = 1.513$)N: HOMO-1 $E = -4.38$ eVN: LUMO+1 $E = -5.24$ eVN: HOMO-1 $E = -4.42$ eV $\Delta\rho_2$ N: $\Delta E_2 = -450.0$ kcal/mol (41.6%; $\nu = 1.422$)N: HOMO-7 $E = -7.92$ eVN: LUMO $E = -10.59$ eVN: HOMO $E = -3.48$ eV $\Delta\rho_3$ N: $\Delta E_3 = -92.0$ kcal/mol (8.5%; $\nu = 1.137$)N: HOMO $E = -2.88$ eVN: HOMO $E = -4.02$ eVN: LUMO+4 $E = 0.35$ eV

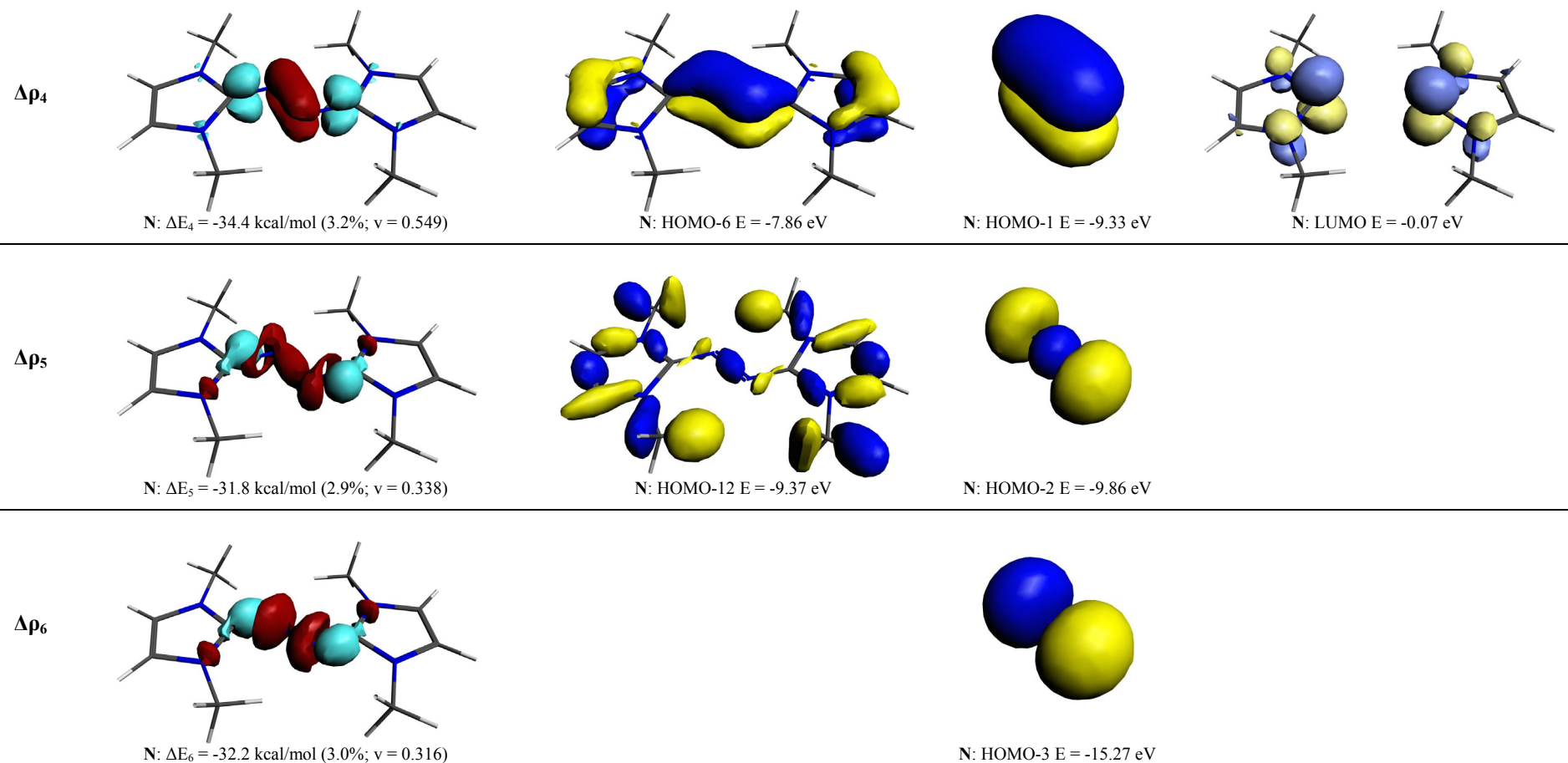
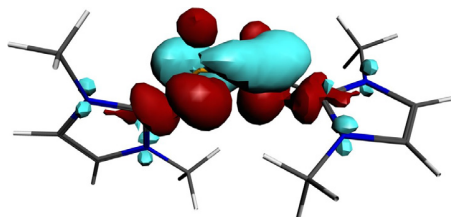


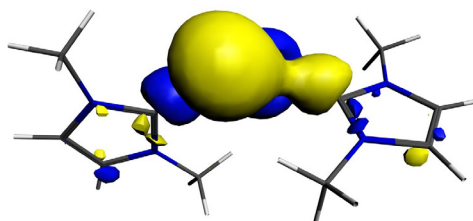
Abbildung 65: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6N_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (NHC)₂ und die (N₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.004; $\Delta\rho_3$, $\Delta\rho_4$: 0.002; $\Delta\rho_5$ und $\Delta\rho_6$: 0.001;

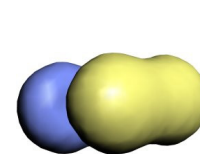
$\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

$\Delta\rho_1$ 

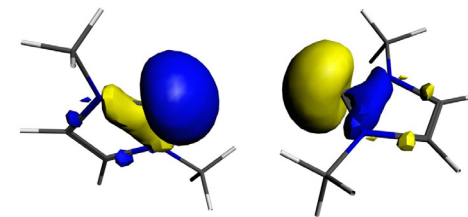
P: $\Delta E_1 = -204.6$ kcal/mol (42.1%; $\nu = 1.443$)
 As: $\Delta E_1 = -190.4$ kcal/mol (46.9%; $\nu = 1.527$)
 Sb: $\Delta E_1 = -154.9$ kcal/mol (50.3%; $\nu = 1.579$)
 Bi: $\Delta E_1 = -173.5$ kcal/mol (55.4%; $\nu = 1.755$)



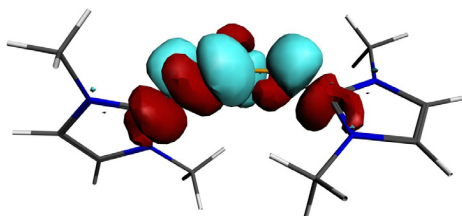
P: HOMO-7 E = -7.00 eV
 As: HOMO-7 E = -6.93 eV
 Sb: HOMO-5 E = -6.60 eV
 Bi: HOMO-5 E = -6.75 eV



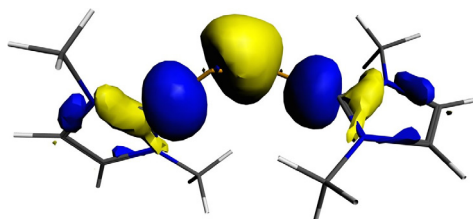
P: LUMO E = -7.45 eV
 As: LUMO E = -6.83 eV
 Sb: LUMO E = -6.26 eV
 Bi: LUMO E = -5.78 eV



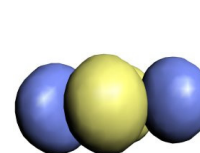
P: HOMO E = -4.16 eV
 As: HOMO E = -4.26 eV
 Sb: HOMO E = -4.35 eV
 Bi: HOMO E = -4.32 eV

 $\Delta\rho_2$ 

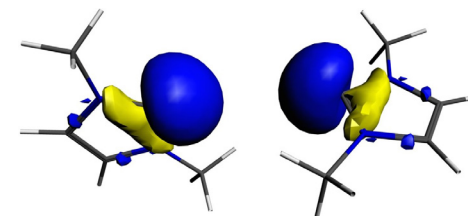
P: $\Delta E_2 = -169.1$ kcal/mol (34.8%; $\nu = 1.208$)
 As: $\Delta E_2 = -142.0$ kcal/mol (35.0%; $\nu = 1.267$)
 Sb: $\Delta E_2 = -103.4$ kcal/mol (33.6%; $\nu = 1.207$)
 Bi: $\Delta E_2 = -105.5$ kcal/mol (33.6%; $\nu = 1.430$)



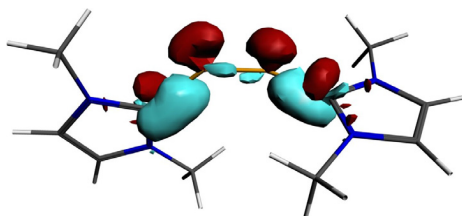
P: HOMO-8 E = -8.32 eV
 As: HOMO-8 E = -7.87 eV
 Sb: HOMO-8 E = -7.47 eV
 Bi: HOMO-8 E = -7.20 eV



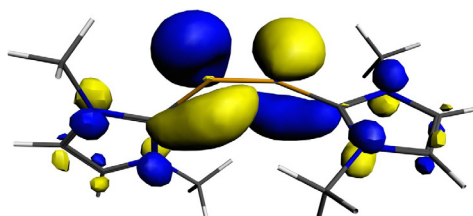
P: LUMO+1 E = -4.81 eV
 As: LUMO+1 E = -4.74 eV
 Sb: LUMO+1 E = -4.61 eV
 Bi: LUMO+1 E = -4.32 eV



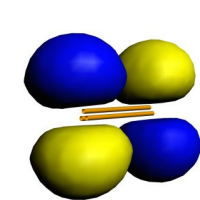
P: HOMO-1 E = -4.42 eV
 As: HOMO-1 E = -4.44 eV
 Sb: HOMO-1 E = -4.43 eV
 Bi: HOMO-1 E = -4.42 eV

 $\Delta\rho_3$ 

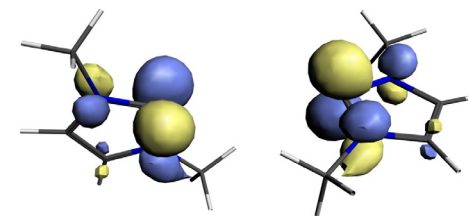
P: $\Delta E_3 = -47.8$ kcal/mol (9.8%; $\nu = 0.657$)
 As: $\Delta E_3 = -28.2$ kcal/mol (6.9%; $\nu = 0.507$)
 Sb: $\Delta E_3 = -17.5$ kcal/mol (5.7%; $\nu = 0.406$)
 Bi: $\Delta E_3 = -10.9$ kcal/mol (3.5%; $\nu = 0.317$)



P: HOMO E = -3.09 eV
 As: HOMO E = -3.14 eV
 Sb: HOMO E = -3.18 eV
 Bi: HOMO E = -2.96 eV



P: HOMO E = -3.82 eV
 As: HOMO E = -3.75 eV
 Sb: HOMO E = -3.67 eV
 Bi: HOMO E = -3.44 eV



P: LUMO+1 E = -0.07 eV
 As: LUMO+1 E = -0.05 eV
 Sb: LUMO+1 E = -0.05 eV
 Bi: LUMO+1 E = -0.04 eV

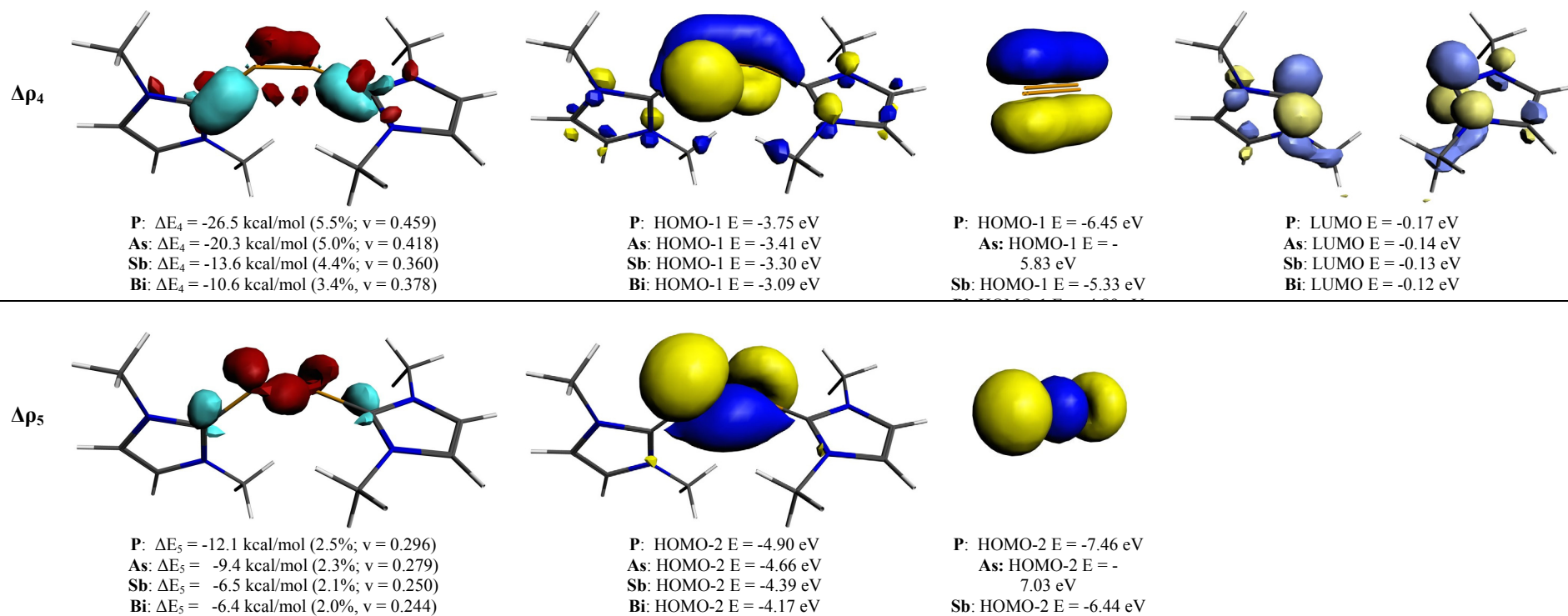


Abbildung 66: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6P_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden $(\text{NHC})_2$ und die (E_2) -Einheit im Referenzzustand $(1)^1\Gamma_g$. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1, \Delta\rho_2$: 0.004; $\Delta\rho_3, \Delta\rho_4$: 0.002 und $\Delta\rho_5$: 0.001;

$\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Bei der Annahme, dass das Mittelfragment von **6E_NHC** mit $E = P - Bi$ im gleichen $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand vorliegt wie N_2 in $[(NHC)_2(N_2)]$, ist für alle Gruppe 15-**6E_NHC** im Wesentlichen die gleiche Bindungssituation vorzufinden. Dies steht im Gegensatz zu den Komplexen der Gruppen 13 und 14, bei denen eine stark abweichende Geometrie innerhalb einer Verbindungsklasse sowohl andere Referenzzustände des Mittelfragments und in Verbindung damit eine andere Bindungssituation aufweisen. Die Deformationsdichten der relevanten Energiebeiträge zu ΔE_{orb} sind in Abbildung 66 gezeigt. Wie bei **6N_NHC** trägt auch hier die Summe der σ -Donierungen des Liganden zum Mittelfragment zu ca. 80% zum Orbitalterm bei, jedoch überwiegt mit steigender Ordnungszahl von E der Anteil der (+)/(-)-Donierung von 42.1% in **6P_NHC** bis hin zu 55.4% für den Bismutkomplex. Diese Entwicklung korreliert mit dem sinkenden C–E–C-Diederwinkel und führt zu einer stärkeren Lokalisierung der beteiligten Elektronen an E im Molekülorbital HOMO–7 (HOMO–5 für **6E_NHC** mit $E = Sb, Bi$). Große Bereiche verarmender Elektronendichte an den Atomen E in $\Delta\rho_1$ weisen auf die Beteiligung besetzter E_2 -Orbitale wie E_2 -HOMO oder dem -HOMO–3 ($1\sigma_u^+$, nicht gezeigt) wie in den Gruppe 13- und Gruppe 14-Verbindungen hin. Die aus den σ -Donierungen in die zur Ringebene senkrechten π -Akzeptororbitale LUMO und LUMO+1 des Liganden entstandenen Molekülorbitale zeigen (wie auch die Orbitale aus der π -Rückdonierung) den Charakter freier Elektronenpaare. Im Vergleich zur oben beschriebenen Situation in **6N_NHC** ist vor allem in $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_4$ eine deutlich stärkere Lokalisierung an E festzustellen. Die Rückdonierungen in die π - bzw. π^* -Orbitale der E_2 -Einheit verlieren zu schwereren Komplexen hin an Bedeutung. Es wird mehr Elektronendichte an den E-Atomen erhalten und auch der energetische Beitrag zum Orbitalterm ist kleiner. Die in Deformationsdichte $\Delta\rho_5$ zu sehende π -Rückdonierung erfolgt in π -Akzeptororbitale am Liganden, die in der Carbenringebene liegen. Sie geht vom HOMO–2 der E_2 -Einheit aus und entspricht dort und im resultierenden Molekül-HOMO–2 einer E–E- σ -Bindung. Sie trägt nur wenig zum Orbitalterm bei. Insgesamt ist die Orbitalüberlappung in den Einzelbeiträgen durch die abgewinkelte Molekülgeometrie weniger ideal ist als im nahezu planaren $[(NHC)_2(N_2)]$.

Auffällig ist weiterhin, dass in den **6E_NHC**-Verbindungen der Gruppe 15 der Orbitalterm eine weit größere Rolle bei den attraktiven Wechselwirkungen spielt als in allen zuvor betrachteten Komplexen. Ein Grund dafür könnte die gute Stabilisierung freier Elektronenpaare und damit stärkere Lokalisierung von Elektronendichte an E sein, die sich in einer starken σ -Donierung äußert. Die so erhöhte Elektronendichte im Mittelfragment ermöglicht trotz der schlechteren Orbitalüberlappung eine gute Rückdonierung zu den Liganden-Akzeptororbitalen. Gleichzeitig steigt aber auch die Pauli-Repulsion im Vergleich zu den anderen Komplexen stark an.

Die Ergebnisse der EDA der Gruppe 15-Carbenkomplexe ($E = P - Bi$) mit dem Mittelfragment E_2 im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ zeigen sehr schwache Donor-Akzeptorbindungen in diesen Verbindungen. Im Vergleich zu der entsprechenden Bindung im Monomer $[(NHC)(EH)]$ sind die intrinsischen Wechselwirkungen pro Bindung in den Dimeren **6E_NHC** weniger als halb so groß. Es kommt also, anders als in den zuvor betrachteten Komplexen der Gruppen 13 und 14, bei der Dimerisierung zu einem enormen Verlust der Bindungsstärke in dieser Bindung. Der Hauptgrund dafür liegt in den hohen Beiträgen der Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} , die im Vergleich zu den Monomeren mehr als das Dreifache beträgt.

Die Deformationsdichten der relevanten Energiebeiträge zu ΔE_{orb} sind in Abbildung 68 gezeigt. Der Beitrag der σ -Donierungen der Liganden zu E_2 ist mit insgesamt über 80% vergleichbar zu dem Beitrag in **6N_NHC** und den schwereren Homologen der alternativen E_2 -Besetzung. Die $(+)/(-)$ -Donierung ($\Delta\rho_1$) sinkt dabei von **6P_NHC** bis **6Sb_NHC** von 49.2 bis 43.5%, zeigt ihren höchsten Beitrag aber für $[(NHC)_2(Bi_2)]$ mit 49.7%. Durch die Besetzung des E_2 -Fragments im Grundzustand ändert sich die $(+)/(+)$ -Donierung im Vergleich zur Besetzung im $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand nicht wesentlich. Die $(+)/(-)$ -Donierung erfolgt jedoch ebenfalls in ein antibindendes $1\pi_g$ -Orbital. In Abbildung 67 sind die der $(+)/(-)$ -Donierung entsprechenden NOCV-Orbitale gegeben. Im donierenden Anteil mit dem Eigenwert $v = -1.700$ ist neben der Beteiligung der $(+)/(-)$ - σ -Orbitale der NHC-Liganden auch ein großer Beitrag des besetzten E_2 -HOMOs festzustellen. Der hohe Eigenwert spricht für eine große Menge verschobener Elektronendichte in das E_2 -LUMO, dessen Form auch das resultierende Molekül-HOMO annimmt. Letzteres Orbital ist energetisch hoch liegend, es kommt also trotz der hohen Menge verschobener Elektronendichte und des großen Energiebeitrags zu ΔE_{orb} nicht zu einer signifikanten Stabilisierung im resultierenden Molekülorbital. Auch energetisch liegt es mit -3.18 eV für **6Sb_NHC** bis -2.96 eV für **6Bi_NHC** in allen Fällen deutlich höher als jeweils die einzelnen Fragmente mit ca. 4 eV für sowohl die E_2 -Einheit als auch die Liganden $(NHC)_2$.

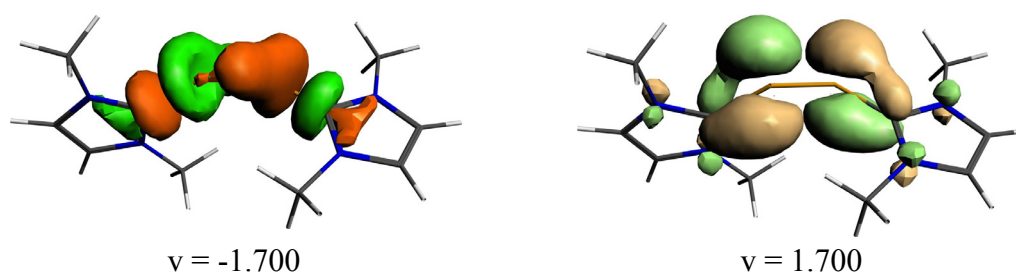
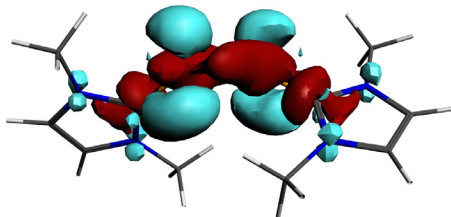
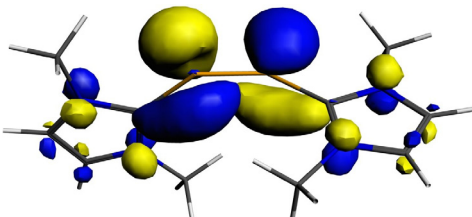
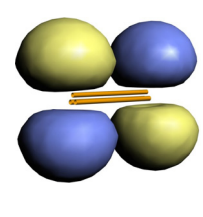
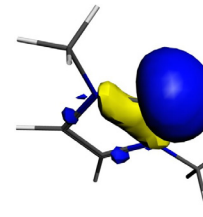
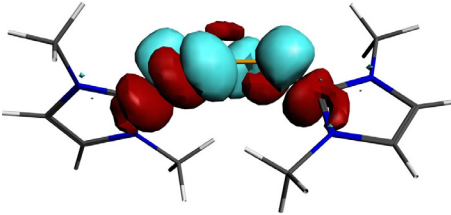
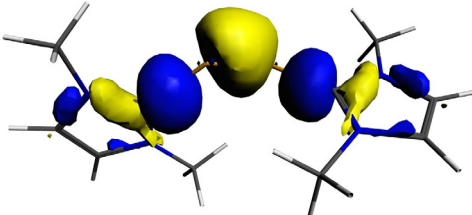
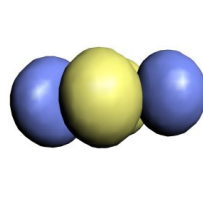
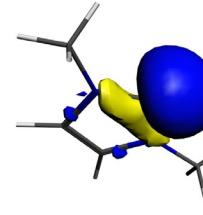
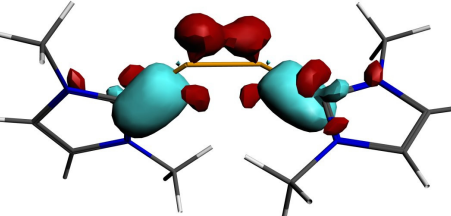
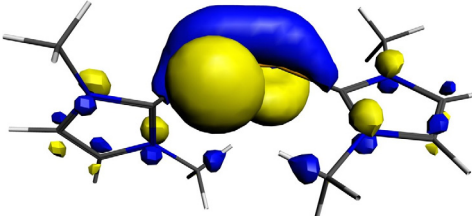
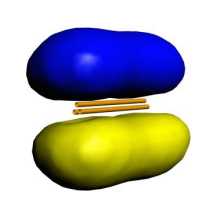
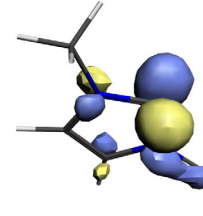


Abbildung 67: NOCV-Orbitale von $[(NHC)_2(P_2)]$ aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden $(NHC)_2$ und die (P_2) -Einheit im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$.

$\Delta\rho_1$				
	<p>P: $\Delta E_1 = -243.4$ kcal/mol (49.7%; $\nu = 1.700$) As: $\Delta E_1 = -164.0$ kcal/mol (45.4%; $\nu = 1.533$) Sb: $\Delta E_1 = -108.7$ kcal/mol (43.5%; $\nu = 1.402$) Bi: $\Delta E_1 = -97.4$ kcal/mol (49.2%, $\nu = 1.429$)</p>	<p>P: HOMO E = -3.09 eV As: HOMO E = -3.14 eV Sb: HOMO E = -3.18 eV Bi: HOMO E = -2.96 eV</p>	<p>P: LUMO E = -4.24 eV As: LUMO E = -4.16 eV Sb: LUMO E = -4.06 eV Bi: LUMO E = -3.83 eV</p>	<p>P: HOMO E = -4.16 eV As: HOMO E = -4.26 eV Sb: HOMO E = -4.35 eV Bi: HOMO E = -4.32 eV</p>
$\Delta\rho_2$				
	<p>P: $\Delta E_2 = -163.0$ kcal/mol (33.3%; $\nu = 1.206$) As: $\Delta E_2 = -135.7$ kcal/mol (37.6%; $\nu = 1.264$) Sb: $\Delta E_2 = -97.0$ kcal/mol (38.8%; $\nu = 1.204$) Bi: $\Delta E_2 = -67.3$ kcal/mol (34.0%, $\nu = 1.053$)</p>	<p>P: HOMO-8 E = -8.32 eV As: HOMO-8 E = -7.87 eV Sb: HOMO-8 E = -7.47 eV Bi: HOMO-8 E = -7.20 eV</p>	<p>P: LUMO E = -4.24 eV As: LUMO E = -4.16 eV Sb: LUMO E = -4.06 eV Bi: LUMO E = -3.83 eV</p>	<p>P: HOMO-1 E = -4.42 eV As: HOMO-1 E = -4.44 eV Sb: HOMO-1 E = -4.43 eV Bi: HOMO-1 E = -4.42 eV</p>
$\Delta\rho_3$				
	<p>P: $\Delta E_3 = -25.1$ kcal/mol (5.1%; $\nu = 0.453$) As: $\Delta E_3 = -19.9$ kcal/mol (5.5%; $\nu = 0.413$) Sb: $\Delta E_3 = -13.6$ kcal/mol (5.4%; $\nu = 0.356$) Bi: $\Delta E_3 = -10.8$ kcal/mol (5.5%, $\nu = 0.370$)</p>	<p>P: HOMO-1 E = -3.75 eV As: HOMO-1 E = -3.41 eV Sb: HOMO-1 E = -3.30 eV Bi: HOMO-1 E = -3.09 eV</p>	<p>P: HOMO E = -6.63 eV As: HOMO E = -6.08 eV Sb: HOMO E = -5.59 eV Bi: HOMO E = -5.12 eV</p>	<p>P: LUMO E = -0.17 eV As: LUMO E = -0.14 eV Sb: LUMO E = -0.13 eV Bi: LUMO E = -0.12 eV</p>

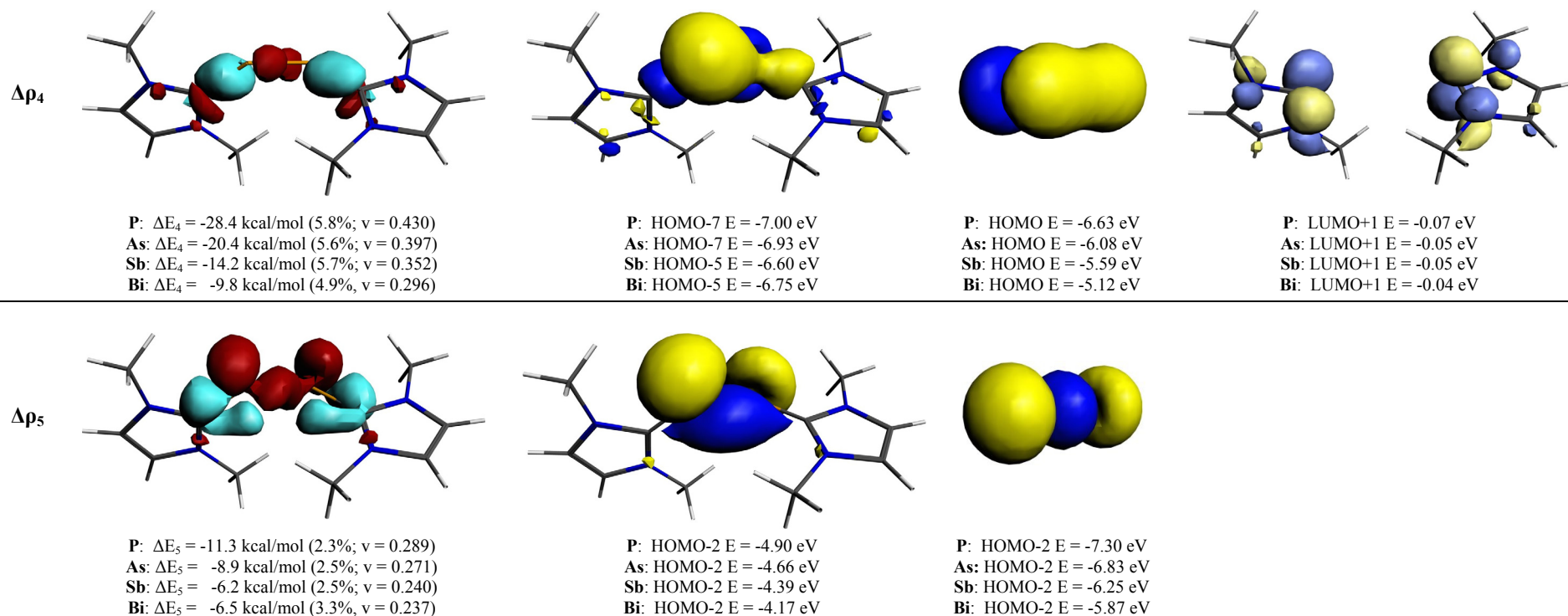


Abbildung 68: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6P_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (NHC)₂ und die (E₂)-Einheit im Grundzustand X¹Σ_g⁺. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.004; $\Delta\rho_3$, $\Delta\rho_4$: 0.002 und $\Delta\rho_5$: 0.001;

$\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Die π -Rückdonierungen aus den HOMO und HOMO–1 Orbitalen der E_2 -Fragmente (Δp_3 und Δp_5) sind im Wesentlichen analog zu den zuvor beschriebenen Beiträgen für die **6E_NHC** ($E = P - Bi$) mit E_2 im $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand. Die Rückdonierung des im Grundzustand von E_2 besetzten HOMO in das Liganden-LUMO+1 in Δp_4 resultiert im energetisch tief liegenden HOMO–7 (HOMO–5 für $E = Sb, Bi$). Trotzdem sind der energetische Beitrag (4.9 bis 5.8% von ΔE_{orb}) und die Menge verschobener Elektronendichte für diese Wechselwirkung gering. Dies liegt vermutlich an der starken Beteiligung des E_2 -HOMOs an der (+)/(-)-Donierung.

Dass die σ -Donierungen der Liganden hier ausschließlich in antibindende E_2 -Orbitale erfolgen während die π -Rückdonierungen aus E–E-bindenden Orbitalen geschieht, sollte sich in einer Schwächung der E–E-Bindung auswirken.

Es fällt auf, dass besonders in der (+)/(-)-Donierung der EDAs beider alternativer E_2 -Fragmentbesetzungen starke Hybridisierung mit besetzten E_2 -Orbitalen zu finden ist. Trotz des niedrigeren Orbitalterms weisen die EDA-Ergebnisse mit E_2 -Fragment im Grundzustand jedoch einige Diskrepanzen auf. Neben der bereits beschriebenen schlechten Repräsentation dieses Besetzungsschemas in der Form der Molekülorbitale der $[(NHC)_2(E_2)]$ mit $E = P - Bi$ sind auch der starke Rückgang der Bindungsstärke der Donor-Akzeptorbindung bei der Dimerisierung oder die Widersprüche zwischen den Einzelbeiträgen zur Orbitalenergie und den Mengen verschobener Elektronendichte zu den Orbitalenergien der resultierenden Molekülorbitale starke Indizien, die gegen einen E_2 -Referenzzustand im Grundzustand sprechen. Ob sich der Bindungsstärkeverlust der Donor-Akzeptorbindung und die vermutete Schwächung der E–E-Bindung in den weiteren durchgeführten Analysen widerspiegeln, wird in den folgenden Abschnitten betrachtet.

5.4.1.2.2 NBO-Analyse

Tabelle 28 zeigt die mit der NBO-Analyse ermittelten Wiberg-Bindungsindizes der E–E-, E–H-, E–C^{NHC}- und C^{NHC}–N-Bindung der Gruppe 15-Carbenkomplexe. Partialladungen der beteiligten Bindungsatome und der E_mH_n -Einheit sind in Tabelle 29 gegeben.

Wie bereits in den Komplexen der Gruppe 13 und 14 liegen auch in den Monomeren **8E_NHC** die Bindungsindizes der E–H-Bindungen um 0.9. Jedoch zeigen sich Unterschiede in der Polarität. Während für $[(NHC)(NH)]$ die N–H-Bindung ähnlich den Komplexen der zweiten Periode aus den vorangegangenen Gruppen einem protisch gebundenen Wasserstoff entspricht, ist für die Komplexe der Atome $E = P$ und As eine im Wesentlichen unpolare Bindung zu finden.

Tabelle 28: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der E-E-, E-H-, E-C- und C-N-Bindungen von **6E_NHC** und **8E_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	E-E	E-H	E-C ^{NHC}	C ^{NHC} -N
NHC	-	-	-	1.27
8N_NHC	-	0.85	1.65	1.09
8P_NHC	-	0.96	1.38	1.14
8As_NHC	-	0.96	1.31	1.15
8Sb_NHC	-	0.95	1.16	1.17
8Bi_NHC	-	0.95	1.10	1.18
6N_NHC	1.08	-	1.54	1.08/1.09
6P_NHC	1.04	-	1.27	1.13/1.14
6As_NHC	1.02	-	1.19	1.16
6Sb_NHC	1.09	-	1.02	1.18/1.19
6Bi_NHC	1.15	-	0.92	1.20

Beide beteiligte Atome E und H haben eine Ladung um den Neutralpunkt. Für die Monomere von Antimon und Bismut ist nur eine schwach hydridische Bindung zu beobachten, bei der die Ladung an E neutral ist. Beim Vergleich der Elektronegativitäten der beteiligten Atome fällt der Grund für diese Beobachtungen auf: Phosphor und Arsen verfügen über die gleiche Elektronegativität wie Wasserstoff (2.2) und die von Antimon und Bismut liegen mit 2.1 und 2.0 nur geringfügig tiefer. Stickstoff hingegen ist mit 3.0 das Element mit der vierthöchsten Elektronegativität im Periodensystem und neigt zur Ausbildung protischer Bindungen mit Wasserstoff.

Die Ladungsdonierung von den Liganden zur E_mH_n-Einheit weist nur für die Stickstoffkomplexe hohe Werte auf, die auch die analogen Ladungsdonierungen der Carbenkomplexe der Gruppe 13 und 14 übersteigen. Auch die Bindungsindizes der Stickstoff-Carbenkomplexe spiegeln mit über 1.5 den bereits in der EDA-NOCV gefundenen Doppelbindungscharakter der Donor-Akzeptorbindung wider. Der Bindungsindex sinkt stetig zu schwereren Carbenkomplexen, weist aber besonders für die Komplexe mit E = P und As eine Beteiligung an der E-C^{NHC}-Bindung von über einem Elektronenpaar auf. Die vergleichsweise niedrigen negativen Ladungen in der E₂-Einheit im Vergleich zu den Komplexen der Gruppe 14 sind auch dadurch begründet, dass beim Übergang auf die Gruppe 15 pro Atom E ein Elektron hinzugekommen ist und dort bereits eine höhere Ladungsdichte besteht. Dennoch weist dies auch aufgrund der bereits in der EDA-NOCV beobachteten starken σ -Donierung von den Liganden zur E₂-Einheit auf eine signifikante Elektronendichteverchiebung durch π -Rückdonierung hin. Die Tatsache, dass die Bindungsindizes der E-C^{NHC}-Bindung der Gruppe 15- Monomere und –Dimere etwa gleich sind und dass sie außerdem auch die Bindungsindizes der analogen Bindungen der Gruppe 13- und Gruppe 14-Komplexe übersteigen, korreliert nicht mit den in der EDA-NOCV für die Dimere mit E₂-

Fragment in Grundzustandsbesetzung gefundenen sehr schwachen Donor-Akzeptorbindungen. Es lässt sich aber gut mit den EDA-Ergebnissen für diese Moleküle mit E_2 im angeregten $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand vereinbaren, bei denen zum Einen etwa gleichstarke Donor-Akzeptorbindungen gefunden werden wie in den entsprechenden Monomeren und zum Anderen die intrinsischen Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} höher sind als in den Gruppe 13- und Gruppe 14-Verbindungen.

Ähnlich wie in den Gruppe 14-Carbenkomplexen weisen auch hier die verringerten Bindungsindizes der $C^{\text{NHC}}\text{-N}$ -Bindung im Liganden auf eine Schwächung dieser Bindung durch π -Rückdonierung hin.

Tabelle 29: NBO-Ladungen der $(E_m H_n)$ -Einheit (m: 1, 2; n: 1, 0), des Gruppe 15-Atoms E, der Hydrid-Wasserstoffe und des Carben-Kohlenstoffes von **6E_NHC** und **8E_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau. Alle Ladungen in e.

	$(E_m H_n)$	E	H	C^{NHC}
NHC	-	-	-	0.04
8N_NHC	-0.45	-0.79	0.34	0.49
8P_NHC	-0.11	-0.09	-0.02	0.05
8As_NHC	-0.13	-0.08	-0.03	0.08
8Sb_NHC	-0.13	0.00	-0.13	0.07
8Bi_NHC	-0.16	0.00	-0.15	0.10
6N_NHC	-0.89	-0.44	-	0.47
6P_NHC	-0.19	-0.09	-	0.04
6As_NHC	-0.26	-0.13	-	0.08
6Sb_NHC	-0.29	-0.14	-	0.09
6Bi_NHC	-0.33	-0.16	-	0.12

Die Bindungsindizes der E–E-Bindung liegen für alle $[(\text{NHC})_2(E_2)]$ der Gruppe 15 nur knapp über 1. Dies weist auf eine E–E-Einfachbindung hin. Der höchste Wert wird mit 1.15 für das Bismutdimer erreicht.

Zur weiteren Aufklärung der Bindungssituation in den Gruppe 15-Carbenkomplexen wurde die Lewis-Struktur der Verbindungen mittels NBO analysiert. Da die bisherigen Daten wenig Aufschluss darüber gaben, ob es sich bei der Bindungssituation um Einfach- oder Zweifachbindungen zwischen den Atomen E und den Liganden handelt und ob dementsprechend ein oder zwei Elektronenpaare an E angesiedelt sind, wurde für die Mehrheit der Komplexe neben den Standardparametern der NBO auch mit entsprechenden vorgegebenen Strukturen gerechnet. Tabelle 30 zeigt die Ergebnisse mit geringerer Restdichte.

Tabelle 30: NBO Ergebnisse der E-E- und E-C-Bindungen **6E_NHC** und **8E_NHC** aus Abbildung 62 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	Orbital	Besetzung bindend	Besetzung antibindend	% (E)	% s(E)	% p(E)	% (C)	% s(C)	% p(C)
8N_NHC	N-C	1.99	0.45	66.6	0.0	99.6	33.4	0.0	99.9
	N-C	1.99	0.01	55.1	36.3	63.1	44.9	40.3	59.7
	N	1.90			41.4	58.4			
8P_NHC	P-C	1.98	0.57	65.7	0.0	99.7	34.3	0.0	99.7
	P-C	1.97	0.01	33.8	16.7	82.8	66.2	41.7	58.1
	P	1.96			69.1	30.7			
8As_NHC	As-C	1.98	0.60	68.0	0.0	99.8	32.0	0.0	99.9
	As-C	1.98	0.02	32.1	12.3	87.4	67.9	40.9	59.1
	As	1.97			76.2	23.7			
8Sb_NHC	Sb-C	1.98	0.64	72.5	0.0	99.8	27.5	0.0	99.9
	Sb-C	1.96	0.02	27.8	8.8	91.0	72.2	39.8	60.1
	Sb	1.98			81.6	18.4			
8Bi_NHC	Bi-C	1.98	0.65	75.3	0.0	99.9	24.8	0.0	99.9
	Bi-C	1.96	0.02	26.6	5.4	94.4	73.4	38.9	61.1
	Bi	1.99			87.8	12.2			
6N_NHC	N-N	1.97	0.02	50.0	25.0	74.8			
	N	1.89			39.8	60.1			
	N-C	1.99	0.02	56.0	35.4	64.1	44.0	39.6	60.4
6P_NHC	N-C	1.94	0.49	64.7	0.0	99.8	35.3	0.0	100.0
	P-P	1.92	0.04	50.0	13.6	85.9			
	P	1.94			71.2	28.8			
6As_NHC	P-C	1.97	0.04	33.5	15.4	84.1	66.5	41.8	57.9
	P-C	1.90	0.62	66.4	0.2	99.6	33.6	0.2	99.5
	As-As	1.93	0.04	50.0	9.2	90.5			
6Sb_NHC	As	1.96			80.2	19.7			
	As-C	1.97	0.05	31.4	10.6	89.0	68.6	41.2	58.8
	As-C	1.91	0.64	70.3	0.2	99.6	29.7	0.1	99.7
6Bi_NHC	Sb-Sb	1.94	0.05	50.0	7.2	92.5			
	Sb	1.97			85.8	14.2			
	Sb	1.59			0.4	99.5			
6Bi_NHC	Sb-C	1.96	0.07	26.9	6.9	92.8	73.1	39.9	60.1
	Bi-Bi	1.95	0.03	50.0	4.7	95.1			
	Bi	1.98			91.4	8.6			
6Bi_NHC	Bi	1.64			0.4	99.6			
	Bi-C	1.96	0.09	25.0	3.9	95.9	75.0	39.2	60.8

Für die Lewis-Strukturen der Monomere **8E_NHC** ergibt sich in der NBO-Analyse ein einheitliches Bild von einer Ligand–E-Doppelbindung und einem freien Elektronepaar an E. Bei den Gruppe 15-Dimeren **6E_NHC** liegt hingegen nur für die leichteren Komplexe mit E = N – As eine Zweifachbindung zwischen dem Liganden und der E₂-Einheit vor. Die NBO-Analyse der Antimon- und Bismutdimere zeigt dort aber eine Einfachbindung, während sich an jedem E zwei freie Elektronenpaare befinden.

Die C^{NHC}–E-σ-Bindung ist bereits in den Gruppe 14-Carbenkomplexen stärker an E lokalisiert als in den Gruppe 13-Verbindungen. Zu den Gruppe 15-Komplexen erhöht sich die Lokalisierung um weitere ca. 10%, jedoch sind auch diese Bindungen in Richtung des Carben-Kohlenstoffatoms

polarisiert. Ebenso sinkt der Lokalisierungsgrad mit der Schwere von E. Die Hybridisierung am Kohlenstoffatom in dieser Bindung ist sp^2 . Wie bereits in den Komplexen der Gruppen 13 und 14 beobachtet, dominiert in dieser Bindung an E der p-Anteil, der mit 63.1 und 64.1% am Stickstoff in $[(NHC)(NH)]$ und $[(NHC)_2(N_2)]$ den kleinsten Wert annimmt und zu schwereren Komplexen hin bis auf 94.4 bzw. 95.9% in den Bismutverbindungen ansteigt. Das entsprechende Grenzorbital in den Monomeren ist das HOMO–4 (HOMO–7 für **8N_NHC**, Abbildung 63), für das in der EDA-NOCV starke Elektronendichteverchiebung zum EH-Fragment beobachtet werden konnte. Die zweite C^{NHC} –E-Bindung weist an C^{NHC} und am Heteroatom E in allen Fällen einen p-Anteil von 99.6 bis 100.0% auf. Es handelt sich also eindeutig um eine π -Bindung. Mit zunehmender Ordnungszahl von E in **8E_NHC** und **6E_NHC** ist sie zum E_2 -Fragment hin polarisiert mit steigender Lokalisierung an E. Bereits in der EDA-NOCV der Gruppe 15-Verbindungen konnte beobachtet werden, dass die π -Rückdonierung für die leichteren Komplexe stärker ausgeprägt ist als in den schwereren, bei denen die Lokalisierung der Elektronen an E stärker stabilisiert ist. Dies führt für die Verbindungen **6Sb_NHC** und **6Bi_NHC** dazu, dass die in der NBO gesetzten Grenzwerte für die Polarisierung einer π -Bindung überschritten werden und stattdessen ein freies Elektronenpaar an E mit hohem p-Charakter resultiert. Die entsprechenden Grenzorbitale HOMO und HOMO–1 in Abbildung 66 unterscheiden sich für die unterschiedlichen Dimere kaum in ihrer Form. Die zunehmende Lokalisierung der Elektronendichte korreliert mit den zu schwereren Homologen spitzer werdenden Diederwinkeln C–E–E–C.

Mit steigendem p-Charakter an E in der Donor-Akzeptorbindung steigt der s-Anteil an E im freien Elektronenpaar. In den Stickstoffkomplexen **8N_NHC** und **6N_NHC**, in deren Gruppe 14-Analoga eine zweite C^{NHC} –C-Bindung anstatt eines freien Elektronenpaares in der NBO gefunden wurde, dominiert jedoch der p-Anteil mit 58.4 bzw. 60.1%. In den schwereren Komplexen ist der s-Anteil mit 69.1% in **8P_NHC** bis zu 91.4% in **6Bi_NHC** deutlich höher und stimmt gut mit der Hybridisierung des freien Elektronenpaares in den Gruppe 14-Verbindungen überein.

Ählich wie in den E–E- σ -Bindungen der Gruppe 14-**6E_NHC** haben auch die E–E-Bindungen der Gruppe 15-Verbindungen einen hohen p-Anteil an E. Während für den Stickstoff-Carbenkomplex noch eine Hybridisierung von sp^3 vorliegt, steigt der p-Anteil mit zunehmender Ordnungszahl von E bis auf 95.1% in $[(NHC)_2(Bi_2)]$. In der zugehörigen σ -Bindung (HOMO–2 in Abbildung 66) zeigt sich an E die Form eines p-Orbitals deutlich.

Die Bindungssituation in den Gruppe 15-Dimeren stellt sich auf Grundlage der durchgeführten Bindungsanalysen unterschiedlich dar. Es können zwei Bindungsmodi beschrieben werden, denen

beiden eine Einfachbindung zwischen den Atomen E der Zentraleinheit E_2 gemein ist. In den leichteren Komplexen und vermutlich nur in der Stickstoffverbindung **6N_NHC** liegen Doppelbindungen zwischen den Liganden NHC und den Stickstoffatomen vor. Darauf weisen neben der berechneten Lewis-Struktur auch die Form des HOMOs von **6N_NHC**, sowie der hohe $N-C^{NHC}$ -Bindungsindex von über 1.5 und die große Menge verschobener Elektronendichte in der π -Rückdonierung der EDA-NOCV hin. Außerdem befindet sich an jedem N ein freies Elektronenpaar. Die beinahe planare Geometrie mit *trans* angeordneten Liganden unterstützt diese These. In den schwereren Homologen liegt hingegen eine *gauche*-Anordnung der Liganden vor und diese sind nur einfach an die E_2 -Einheit gebunden, während an jedem E zwei freie Elektronenpaare lokalisiert sind. Die Übergänge zwischen den beiden Bindungsmodi sind fließend und ob ein Elektronenpaar als bindend zwischen den NHC-Kohlenstoffatomen und E oder als freies Elektronenpaar an E angesehen werden sollte, kann für diese Grenzfälle nicht eindeutig bestimmt werden.

5.4.1.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der EDA-NOCV der E–E-Bindung vorgestellt. Die Gruppe 15-Carbenkomplexe wurden dazu in zwei äquivalente Fragmente $[(NHC)(E)]$ unterteilt. Aufgrund der in der NBO-Analyse aufgetretenen Einfachbindungen zwischen den Atomen E wurde ein Dublett-Zustand gewählt, bei dem das in der Carbenringebene liegende Orbital von π -Symmetrie einfach besetzt ist. Da die Fragmente über ungepaarte Elektronen verfügen, wurden in der EDA-NOCV α - und β -Elektronendichten erhalten, deren äquivalente Energiebeiträge ΔE aufsummiert wurden. Aus technischen Gründen konnten die Analysen nicht an den Minimumgeometrien durchgeführt werden. Die C_2 -symmetrischen Moleküle mussten minimal angepasst werden, damit die einzelnen Fragmente über eine Spiegelebene verfügen. Die Ergebnisse der EDA-NOCV sind in Tabelle 31 gegeben.

Abgesehen von der Stickstoffverbindung **6N_NHC** deuten die intrinsischen Wechselwirkungen für die Einfachbindung in den Gruppe 15-**6E_NHC** auf stärkere Bindungen als in den **5E_NHC** der Gruppe 14 und den **4E_NHC** der Gruppe 13 hin, die ebenfalls über Einfachbindungen verfügen. Zwar sind die abstoßenden Beiträge der Pauli-Repulsion größer, jedoch überwiegen die ebenfalls höheren attraktiven Beiträge ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} . Die Bindungsstärke sinkt mit zunehmender Ordnungszahl von E.

Tabelle 31: EDA-NOCV-Ergebnisse der E-E-Bindung von **6E_NHC** (aus Singlepointrechnungen bearbeiteter Geometrien) aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(E)] im Dublett-Zustand. Alle Werte in kcal/mol.

6E_NHC	
E = N	D
ΔE_{int}	-72.6
ΔE_{Pauli}	456.4
ΔE_{elstat}	-200.5 (37.9%)
ΔE_{orb}	-328.5 (62.1%)
E = P	D
ΔE_{int}	-54.1
ΔE_{Pauli}	217.0
ΔE_{elstat}	-130.8 (48.3%)
ΔE_{orb}	-140.3 (51.7%)
E = As	D
ΔE_{int}	-47.7
ΔE_{Pauli}	174.1
ΔE_{elstat}	-115.8 (52.2%)
ΔE_{orb}	-106.0 (47.8%)
E = Sb	D
ΔE_{int}	-45.0
ΔE_{Pauli}	145.0
ΔE_{elstat}	-106.3 (56.0%)
ΔE_{orb}	-83.7 (44.1%)
E = Bi	D
ΔE_{int}	-40.4
ΔE_{Pauli}	161.7
ΔE_{elstat}	-115.3 (57.1%)
ΔE_{orb}	-86.8 (42.9%)

Im Zusammenhang mit den beiden unterschiedlichen EDA-NOCV-Untersuchungen der Donor-Akzeptorbindung in **6E_NHC** (E = P – Bi) ist die E–E-Bindungsstärke ein wichtiger Hinweis auf den korrekten Referenzzustand von E_2 . Bei der Grundzustandsbesetzung von E_2 erfolgen die σ -Donierungen in E–E-antibindende π^* -Orbitale, die π -Rückdonierungen hingegen aus E–E-bindenden Orbitalen heraus. Durch all diese Wechselwirkungen sollte es zu einer Schwächung der E–E-Bindung kommen. Diese ist aber im Vergleich mit den zuvor betrachteten Einfachbindungen der Gruppe 13- und Gruppe 14-Komplexe stärker. Andererseits kann die vergleichsweise starke E–E-Bindung auch damit begründet werden, dass im E_2 -Grundzustand eine E–E-Dreifachbindung vorliegt, deren Schwächung immernoch in relativ starken Einfachbindungen resultiert. Für die Betrachtung der Donor-Akzeptorbindung mit E_2 im $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand sind die Beiträge der σ -Donierung der Liganden in das bindende $1\pi_u$ -Orbital und die π -Rückdonierung aus dem anti-bindenden $1\pi_g$ -Orbital sowohl energetisch als auch von der Menge der verschobenen Elektronendichte signifikant und können zu einer Stärkung der E–E-Bindung beitragen. Eine eindeutige Aussage über den korrekten Referenzzustand von E_2 lässt sich auf dieser Basis nicht treffen.

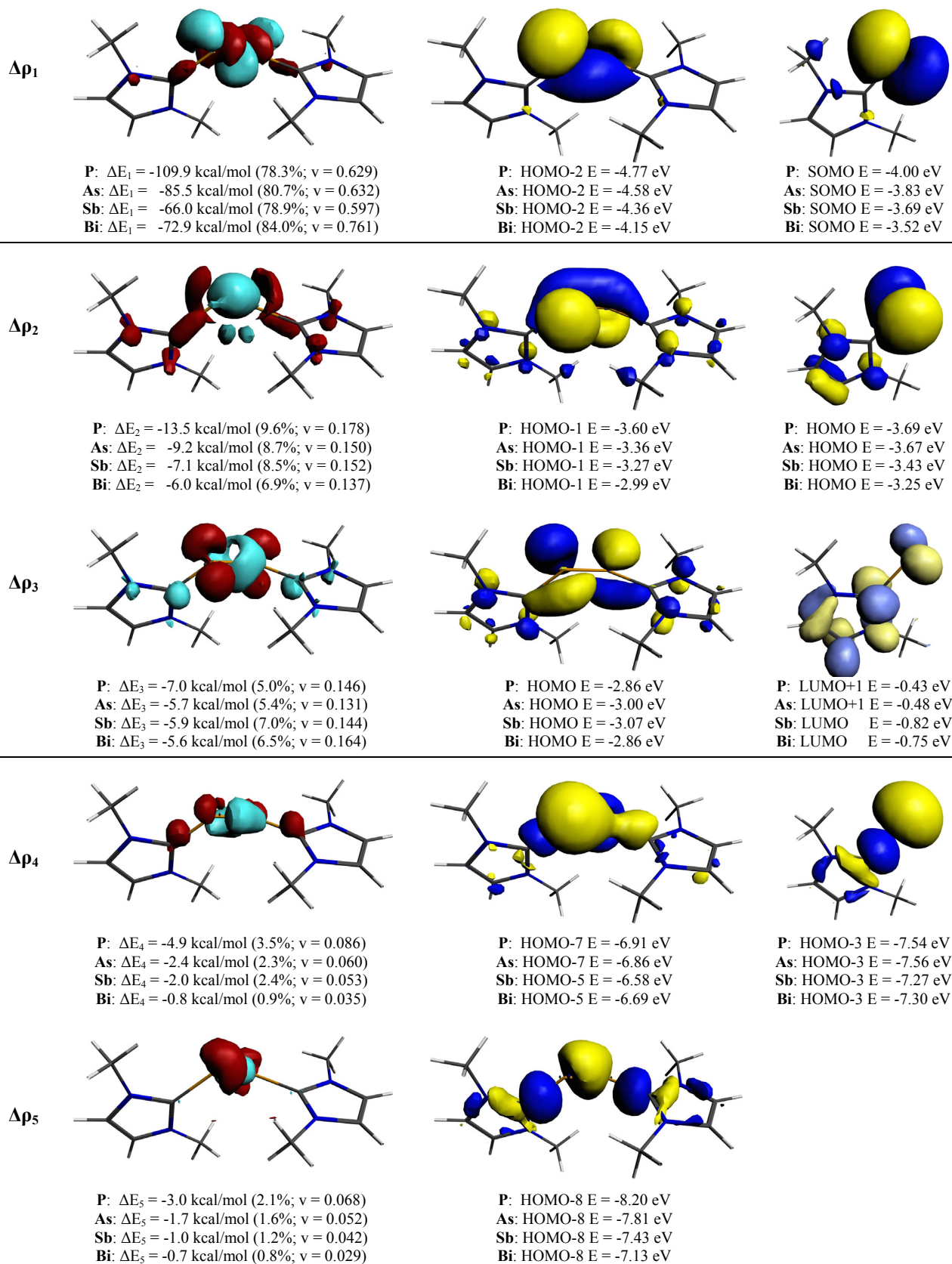


Abbildung 69: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6P**_{NHC} (Singlepointrechnungen aus bearbeiteter Geometrie) aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(E)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$, $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Der Orbitalbeitrag, der in den leichten Komplexen **6N_NHC** und **6P_NHC** die attraktiven Beiträge zur E–E-Bindung noch dominiert, verliert zu den schwereren Homologen hin zugunsten des elektrostatischen Terms an Bedeutung. Die Zusammensetzung von ΔE_{orb} für die **6E_NHC**-Komplexe von $E = \text{P} - \text{Bi}$ ist durch die Deformationsdichten $\Delta\rho_1$ bis $\Delta\rho_5$ in Abbildung 69 von $[(\text{NHC})_2(\text{P}_2)]$ repräsentiert. Den Hauptanteil macht die Bildung der E–E- σ -Bindung (Molekül-HOMO–2) aus den SOMOs der Fragmente aus. Letztere entsprechen dem in Carbenringebene liegenden π -Orbital an E. Dies korreliert mit den in der NBO-Analyse gefundenen hohen p-Anteilen an E in dieser Bindung. Der energetische Anteil dieser Orbitalwechselwirkung beträgt 78.3 bis 84.0% und ist für den Bismutkomplex am stärksten ausgeprägt. Die Menge verschobener Elektronendichte und die damit verbundenen hohen Eigenwerte v sind mit bis zu 0.761 für **6Bi_NHC** höher als alle in dieser Arbeit zuvor untersuchten σ -Bindungsbildungen.

Die übrigen Energiebeiträge der dargestellten Deformationsdichten $\Delta\rho_2$ bis $\Delta\rho_5$ entsprechen den Beiträgen zur Bildung je zweier freier Elektronenpaare an E, tragen aber nur noch wenig zum Orbitalterm bei. Davon signifikant ist der Beitrag aus der (+)/(+)- und (+)/(–)-Kombination der Fragment-HOMOs, die jeweils einem π -Orbital an E senkrecht zur Carbenringebene entsprechen. Die daraus gebildeten Molekül-HOMO und HOMO–1 sind Orbitale freier Elektronenpaare an E. Der energetische Beitrag zur Orbitalenergie beträgt ca. 14%, während die Bildung der anderen beiden freien Elektronenpaare an E aus der (+)/(+)- und (+)/(–)-Kombination der Fragment-HOMO–3 von σ -Symmetrie mit 5.6% für **6P_NHC** bis 1.7% für **6Bi_NHC** kaum noch ins Gewicht fällt. Die geringen Eigenwerte v und damit die kleine Menge verschobener Elektronendichte für die Bildung der freien Elektronenpaare weisen darauf hin, dass die Form der besetzten Fragmentorbitale weitestgehend erhalten bleibt.

Für das fast planare Molekül $[(\text{NHC})_2(\text{N}_2)]$ in Abbildung 70 ist die Zusammensetzung des Orbitalterms nicht wesentlich anders. Die N–N- σ -Bindung wird ebenfalls aus dem Fragment-SOMO, einem in Carbenringebene liegenden π -Orbital an N, gebildet. Jedoch sind die Fragment-SOMOs durch die fast planare Geometrie besser zueinander ausgerichtet. Es resultiert eine große energetische Stabilisierung und ein energetisch tief liegendes Molekülorbital HOMO–12. Der prozentuale Anteil an ΔE_{orb} ist aber nur geringfügig größer als in seinen schwereren Homologen.

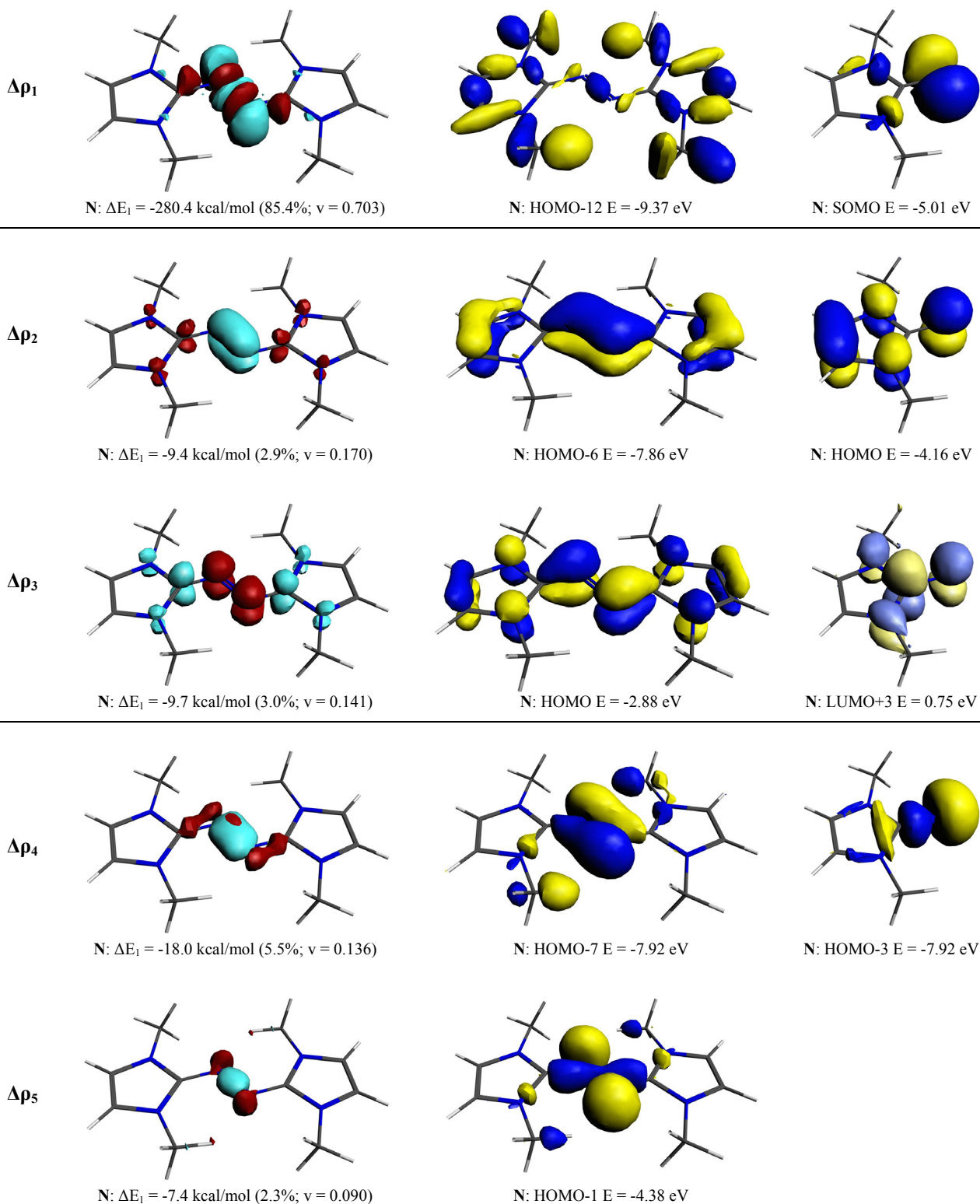


Abbildung 70: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6N_NHC** (Singlepointrechnungen aus bearbeiteter Geometrie) aus Abbildung 62 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{N})]$ im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Des Weiteren erlaubt die fast planare Geometrie eine Donierung des Fragment-HOMO ($\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$), dem zum SOMO senkrechten π -Orbital, eine Überlappung mit dem LUMO+3 des anderen Fragments, das einem $C^{\text{NHC}}\text{-N-}\pi^*$ -Orbital entspricht. Dem resultierenden HOMO von **6N_NHC** ist aufgrund seiner Form dabei Charakter einer π -Bindung zwischen den Carbenkohlenstoffen und den Stickstoffatomen zuzuordnen, das HOMO-6 ist darüber hinaus noch über die N_2 -Einheit delokalisiert. In der zugehörigen Deformationsdichte $\Delta\rho_3$ zeigt sich neben den Bereichen verarmender Elektronendichte an E auch eine Elektronendichteanreicherung an den Carbenkohlenstoffen, die in den entsprechenden Beiträgen der schwereren Komplexe nicht auftritt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine Donor-Akzeptor-Doppelbindung nur in $[(\text{NHC})_2(\text{N}_2)]$ vorliegt. Der energetische Beitrag beider π -Rückdonierungen zum Orbitalterm von 5.9% ist jedoch kleiner als in den schwereren Gruppe 15-Carbenkomplexen. Dort führt diese Wechselwirkung aufgrund der *gauche*-Anordnung der Liganden zur Ausbildung freier Elektronenpaare. Analog zu der Entstehung des weiteren Paares freier Elektronenpaare in den $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2)]$ von $\text{E} = \text{P} - \text{Bi}$ wird in $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$ von **6N_NHC** auch ein Satz freier Elektronenpaare an N gebildet. Wie in den schweren Homologen geschieht dies aber ohne signifikanten energetischen Beitrag und unter minimaler Verschiebung von Elektronendichte.

5.4.2 Systeme mit Phosphin-Ligand ($\text{L} = \text{PMe}_3$)

Von den Gruppe 15-Phosphinkomplexen ist lediglich die Stickstoffverbindung $[(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)]^{[40]}$ experimentell bekannt. Geometrien der Dimere **6E_PMe₃** wurden in theoretischen Studien bereits berechnet^[170].

5.4.2.1 Geometrien und Energien

Die optimierten Geometrien der Gruppe 15-Phosphinkomplexe und der unkomplexierten **EH** im Triplett-Zustand sind mit ihrer Molekülsymmetrie und ihren wichtigsten Bindungslängen, sowie Bindungs- und Diederwinkeln in Abbildung 71 gezeigt.

Die Übereinstimmung der Stickstoffverbindung **6N_PMe₃** mit der experimentellen Struktur von $[(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)]$ ist gut.

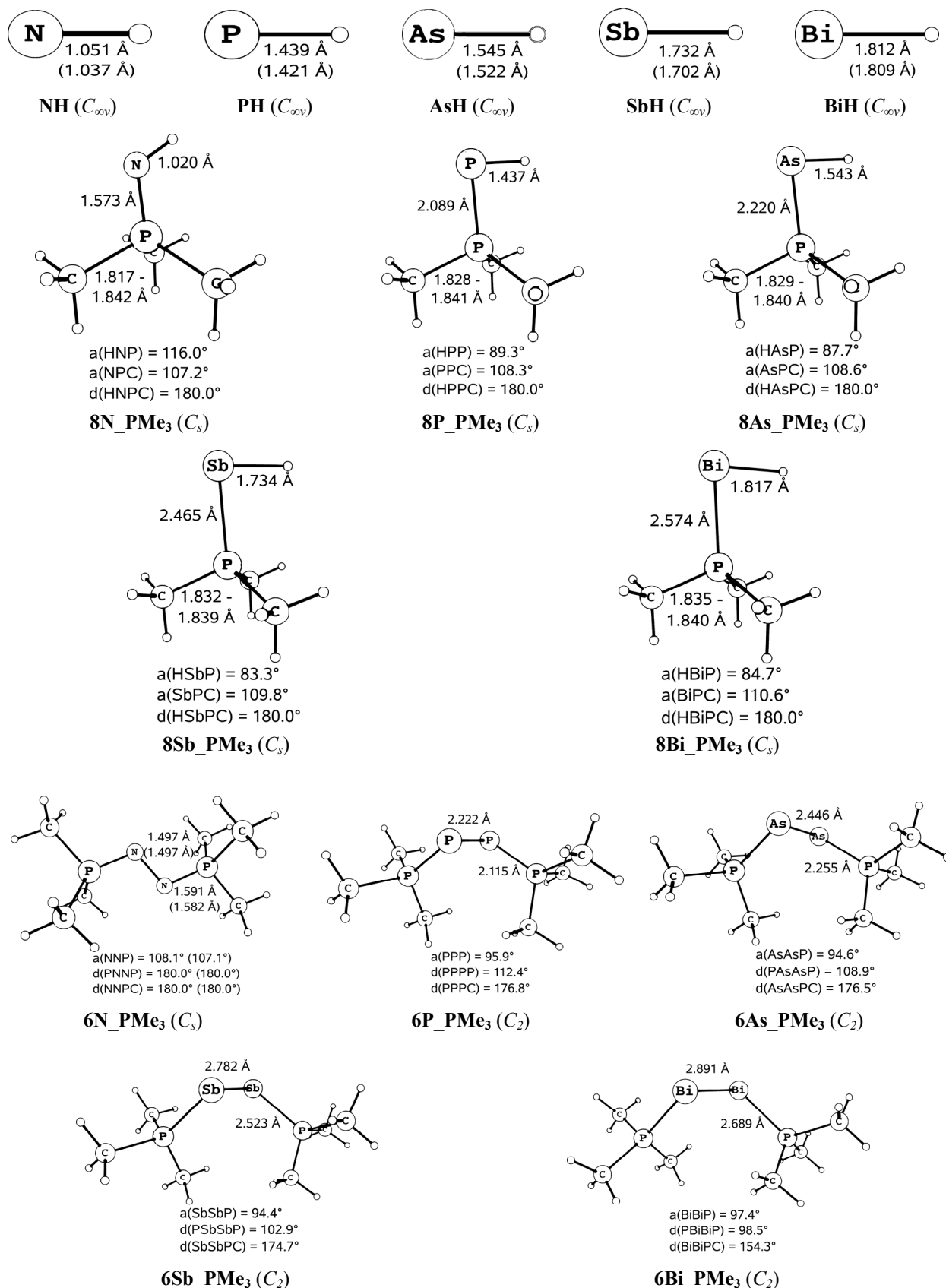


Abbildung 71: Optimierte Geometrien der PMe₃-Komplexe auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau mit den wichtigsten Bindungslängen in [Å], Bindungs- und Diederwinkel in [°]. Experimentelle Werte für EH und für Systeme mit substituierten Phosphinliganden sind in Klammern.

Wie bereits in den Carbenkomplexen liegen auch die Gruppe 15-Phosphinmonomere in C_s -Symmetrie vor, bei der die E–H-Einheit in der Spiegelebene liegt. Bei Komplexierung von freiem **EH** ändern sich die E–H-Bindungslängen nur minimal, während sich die P–C-Bindung im Liganden etwas verkürzt. Der Winkel zwischen der Donor-Akzeptorbindung und der E–H-Bindung P–E–H verhält sich analog zu dem äquivalenten Winkel in den Carbenkomplexen: von 116.0° in **8N_PMe₃** und 89.3° in **8P_PMe₃** wird er bis zur Bismutverbindung mit 84.7° stetig kleiner. Er erreicht somit sogar kleinere Werte als in den schweren Carbenkomplexen, was auf einen noch größeren elektronischen Einfluss des freien Elektronenpaares an E hinweist.

Vergleichbar mit den Carbenkomplexen zeigt sich für $[(PMe_3)_2(N_2)]$ mit C_s eine andere Symmetrie als in den C_2 -symmetrischen schwereren Homologen von **6E_PMe₃** mit *gauche* koordinierenden Liganden. Die entsprechenden Diederwinkel P–E–E–P sind dabei um jeweils $10 - 20^\circ$ kleiner als in den Carbenkomplexen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass in den Phosphinkomplexen die freien Elektronenpaare an E einen stärkeren elektronischen Einfluss haben bzw. besser stabilisiert werden als in den analogen Carbenkomplexen. Die E–E-Bindung ist nur für die leichten Komplexe mit E = N und P in den Phosphinkomplexen länger, während sie in den schwereren $[(PMe_3)_2(E_2)]$ kürzer als in den NHC-Dimeren ist.

Es kommt auch zu einer Verlängerung der Donor-Akzeptorbindung P–E bei Dimerisierung der Monomere **8E_PMe₃**.

Die berechneten Energien der Reaktionen (**2c**) bis (**6c**) aus Abbildung 61 der Gruppe 15-Phosphinkomplexe sind in Tabelle 32 aufgeführt. Es werden hier nur die bei Raumtemperatur relevanten freien Gibbs-Energien ΔG diskutiert.

Wie in den Gruppe 13- und 14-Systemen zeigen auch die Gruppe 15-Phosphinkomplexe geringere Komplexierungsenergien der Reaktion (**2c**) als die entsprechenden NHC-Systeme. Trotz der zu überwindenden Anregungsenergien aus dem Triplettzustand von **EH** in den Singlett-Referenzzustand sind alle Komplexierungsreaktionen exergonisch und entsprechen in ihrer Größe in etwa denen der Gruppe 14-Phosphinkomplexe. Die Energien werden nach dem Trend $N > P > As > Sb > Bi$ zu den schwereren Komplexen hin geringer.

Tabelle 32: Relative Energien, Enthalpien und freie Gibbs-Energien der Reaktionen **(2c)** bis **(6c)** aus Abbildung 61: Untersuchte Reaktionen **(2c)** – **(6c)** der Gruppe 15-Verbindungen mit L = NHC und PMe₃. mit L = PMe₃ auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau. Singlepoint-Energien auf RI-MP2/def2-TZVPP- und RI-SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau in Klammern. Alle Werte in kcal/mol.

E	Reaktion	ΔE	ΔH	ΔG
N	(2c)	-87.4 (-93.4; -89.4)	-83.9 (-90.0; -85.9)	-74.4 (-80.5; -76.4)
N	(3c)	49.0 (48.5; 49.3)	45.0 (44.5; 45.4)	46.6 (46.1; 47.0)
N	(6c)	-125.7 (-138.3; -129.4)	-122.8 (-135.5; -126.5)	-102.2 (-114.8; -105.8)
P	(2c)	-46.2 (-49.4; -46.6)	-44.1 (-47.3; -44.5)	-34.9 (-38.1; -35.3)
P	(3c)	-2.7 (-10.1; -6.1)	-3.3 (-10.7; -6.7)	1.6 (-5.8; -1.8)
P	(6c)	-95.1 (-108.8; -99.3)	-91.6 (-105.3; -95.8)	-68.2 (-81.9; -72.4)
As	(2c)	-37.0 (-40.8; -37.4)	-35.2 (-38.9; -35.6)	-26.1 (-29.8; -26.5)
As	(3c)	-10.3 (-18.5; -14.8)	-10.4 (-18.5; -14.9)	-5.5 (-13.7; -10.0)
As	(6c)	-84.4 (-100.0; -89.7)	-80.8 (-96.4; -86.0)	-57.7 (-73.3; -63.0)
Sb	(2c)	-25.7 (-29.5; -26.3)	-24.1 (-27.9; -24.7)	-15.6 (-19.4; -16.2)
Sb	(3c)	-21.5 (-30.2; -26.1)	-20.6 (-29.2; -25.1)	-15.8 (-25.5; -20.4)
Sb	(6c)	-72.8 (-89.1; -78.7)	-68.7 (-85.1; -74.6)	-47.0 (-63.3; -52.9)
Bi	(2c)	-20.2 (-23.0; -19.6)	-18.8 (-21.5; -18.1)	-10.4 (-13.2; -9.8)
Bi	(3c)	-27.6 (-36.1; -32.1)	-26.3 (-34.8; -30.8)	-23.1 (-31.6; -27.7)
Bi	(6c)	-68.1 (-82.0; -71.2)	-63.9 (-77.8; -67.0)	-44.0 (-57.9; -47.2)

Die Dimerisierungsreaktion **(3c)** ist mit 46.6 kcal/mol für die Dimerisierung zu **6N_PMe₃** noch relativ hoch, zeigt aber für die schwereren Gruppe 15-Phosphinkomplexe günstigere Energiewerte als in den sonstigen in dieser Arbeit betrachteten Komplexen. Dabei ist die Dimerisierungsenergie der [(PMe₃)₂(P₂)] mit 1.6 kcal/mol noch endergonisch, wird aber mit zunehmender Schwere von E günstiger und erreicht bei **6Bi_PMe₃** -23.1 kcal/mol. Für die Gesamtreaktion **(6c)** reicht dies jedoch nicht aus, um die geringen Komplexierungsenergien aufzuwiegen. Reaktion **(6c)** ist für die Carbenkomplexe günstiger. Innerhalb der Gruppe 15-Phosphinkomplexe verläuft der energetische Trend der Gesamtreaktion analog zu dem der Komplexierungsreaktion **(2c)**.

5.4.2.2 Bindungsanalysen

5.4.2.2.1 EDA und EDA-NOCV der Donor-Akzeptorbindung

Die Ergebnisse der EDA der Gruppe 15-Phosphinkomplexe sind in Tabelle 33 gezeigt. Die Fragmentierung erfolgte in die Liganden PMe₃ bzw. (PMe₃)₂ und die EH- bzw. E₂-Einheit im jeweiligen Referenzzustand des Gesamtkomplexes. Die Monomere und die Verbindung **6N_PMe₃** wurden in C_s-Symmetrie gerechnet während die übrigen Dimere in C₂ analysiert wurden. Dissoziations- und Präparationsenergien wurden innerhalb der EDA nicht berechnet.

Tabelle 33: EDA-Ergebnisse von **6E_PMe₃** und **8E_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe₃ bzw. (PMe₃)₂ und die (E_mH_n)-Einheit im elektronischen Referenzzustand. Alle Werte in kcal/mol.

	8E_PMe₃	6E_PMe₃ (¹Γ_g)
E = N	C _s	C _s
ΔE _{int}	-143.1	-300.9
ΔE _{Pauli}	481.0	879.5
ΔE _{elstat}	-218.6 (35.0%)	-384.7 (32.6%)
ΔE _{orb}	-405.5 (65.0%)	-795.7 (67.4%)
ΔE _{a'}	-370.4 (91.4%)	-723.1 (90.9%)
ΔE _{a''}	-35.1 (8.7%)	-72.6 (9.1%)
E = P	C _s	C ₂
ΔE _{int}	-80.9	-184.6
ΔE _{Pauli}	198.5	528.2
ΔE _{elstat}	-126.6 (45.3%)	-312.4 (43.8%)
ΔE _{orb}	-152.8 (54.7%)	-400.4 (56.2%)
ΔE _{a'/a}	-131.3 (86.0%)	-173.7 (43.4%)
ΔE _{a''/b}	-21.4 (14.0%)	-226.7 (56.6%)
E = As	C _s	C ₂
ΔE _{int}	-70.1	-158.9
ΔE _{Pauli}	175.9	459.9
ΔE _{elstat}	-125.5 (51.0%)	-293.2 (47.4%)
ΔE _{orb}	-120.5 (49.0%)	-325.6 (52.6%)
ΔE _{a'/a}	-103.3 (85.7%)	-138.7 (42.6%)
ΔE _{a''/b}	-17.2 (14.3%)	-186.9 (57.4%)
E = Sb	C _s	C ₂
ΔE _{int}	-55.6	-131.1
ΔE _{Pauli}	135.4	354.9
ΔE _{elstat}	-107.2 (56.1%)	-236.6 (48.7%)
ΔE _{orb}	-83.8 (43.9%)	-249.4 (51.3%)
ΔE _{a'/a}	-70.7 (84.3%)	-97.0 (38.0%)
ΔE _{a''/b}	-13.2 (15.7%)	-152.4 (61.1%)
E = Bi	C _s	C ₂
ΔE _{int}	-47.9	-116.4
ΔE _{Pauli}	117.5	273.5
ΔE _{elstat}	-95.7 (57.8%)	-186.5 (47.8%)
ΔE _{orb}	-69.8 (42.2%)	-203.5 (52.2%)
ΔE _{a'/a}	-58.8 (84.3%)	-70.8 (34.8%)
ΔE _{a''/b}	-11.0 (15.7%)	-132.7 (65.2%)

Der PMe₃-Ligand wurde im elektronischen Grundzustand berechnet. Für die EH-Einheit der Monomere wurde der Singlett-Referenzzustand gewählt, bei dem das zur Molekülebene senkrechte π -Orbital doppelt besetzt ist (HOMO). Das dazu senkrechte π -Orbital entspricht dem LUMO.

Der Trend zu schwächeren Donor-Akzeptorbindungen in den Phosphinkomplexen gegenüber den NHC-Verbindungen setzt sich auch für die Gruppe 15-Systeme fort. Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ist auch hier für den Komplex [(NHC)(EH)] des in der zweiten Periode

angesiedelten Heteroatoms $E = N$ mit -143.1 kcal/mol am höchsten und sinkt mit steigender Periode von E auf bis zu -47.9 kcal/mol in **8Bi_PMe₃**. Die energetische Zusammensetzung aus den Einzelbeiträgen ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} ist dabei ähnlich jener der Gruppe 15-Carbenkomplexe und den Verbindungen der Gruppen 13 und 14. Es besteht eine Dominanz des Orbitalterms ΔE_{orb} gegenüber dem elektrostatischen Term für die leichteren Komplexe mit $E = N$ und P , während mit zunehmender Ordnungszahl von E die elektrostatischen Wechselwirkungen überwiegen. Insgesamt sind die Donor-Akzeptorbindungen der Gruppe 15-Phosphinkomplexe kovalenter als die der analogen Carbenverbindungen. Die Deformationsdichten in Abbildung 72 zeigen die Zusammensetzung des Orbitalterms von [(PMe₃)(PH)] repräsentativ für die Phosphinmonomere. Die σ -Donierung aus dem Liganden HOMO in das LUMO der EH-Einheit macht dabei mit 82.4% in **8N_PMe₃** und 74.8 – 76.8% in seinen schwereren Homologen einen geringfügig größeren Anteil an ΔE_{orb} aus als in den Gruppe 15-Carbenmonomeren, ist absolut aber in allen Fällen geringer. Auch die Menge verschobener Elektronendichte ist in den Phosphinkomplexen etwas größer. Die Donierung in das energetisch tief liegende LUMO der Stickstoffverbindung ergibt dabei einen besonders hohen Eigenwert v von 1.476. Das resultierende Molekülorbital ist das HOMO–4 (HOMO–2 für **8E_PMe₃** für $E = P - Bi$), welches einer P–E- σ -Bindung entspricht. Die Beiträge der π -Rückdonierung machen zusammen 16.0 – 20.5% aus, wobei bei schwereren [(PMe₃)(EH)] die Rückdonierung des π -HOMOs in das π -Akzeptor-LUMO+1 von PMe₃ einen größeren Anteil am Orbitalterm hat als in den leichteren Komplexen. Dieser Trend ist bei der zweiten π -Rückdonierung umgekehrt, bei der aus dem HOMO–1 der EH-Einheit, welches einem freien Elektronenpaar an E entspricht, in das zweite π -Akzeptororbital LUMO+2 doniert wird. Dies liegt an der stärkeren Stabilisierung dieser Elektronen an schwereren E durch den Effekt des inerten Elektronenpaares. Das resultierende Molekül-HOMO–1 entspricht durch die geringe Verschiebung von Elektronendichte in Δp_3 einem freien Elektronenpaar an E .

In der EDA der Phosphindimere **6E_PMe₃** für das Fragment E_2 lediglich der in Abbildung 64 dargestellte $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand als Referenzzustand gewählt. Um auf den zuvor in den Carbenkomplexen aufgetretenen Doppelbindungscharakter der Donor-Akzeptorbindung zu prüfen, wurden versuchsweise Berechnungen mit Fragmenten im Quintettzustand durchgeführt, die aber deutlich höhere intrinsische Wechselwirkungsenergien ergaben und hier nicht gezeigt werden.

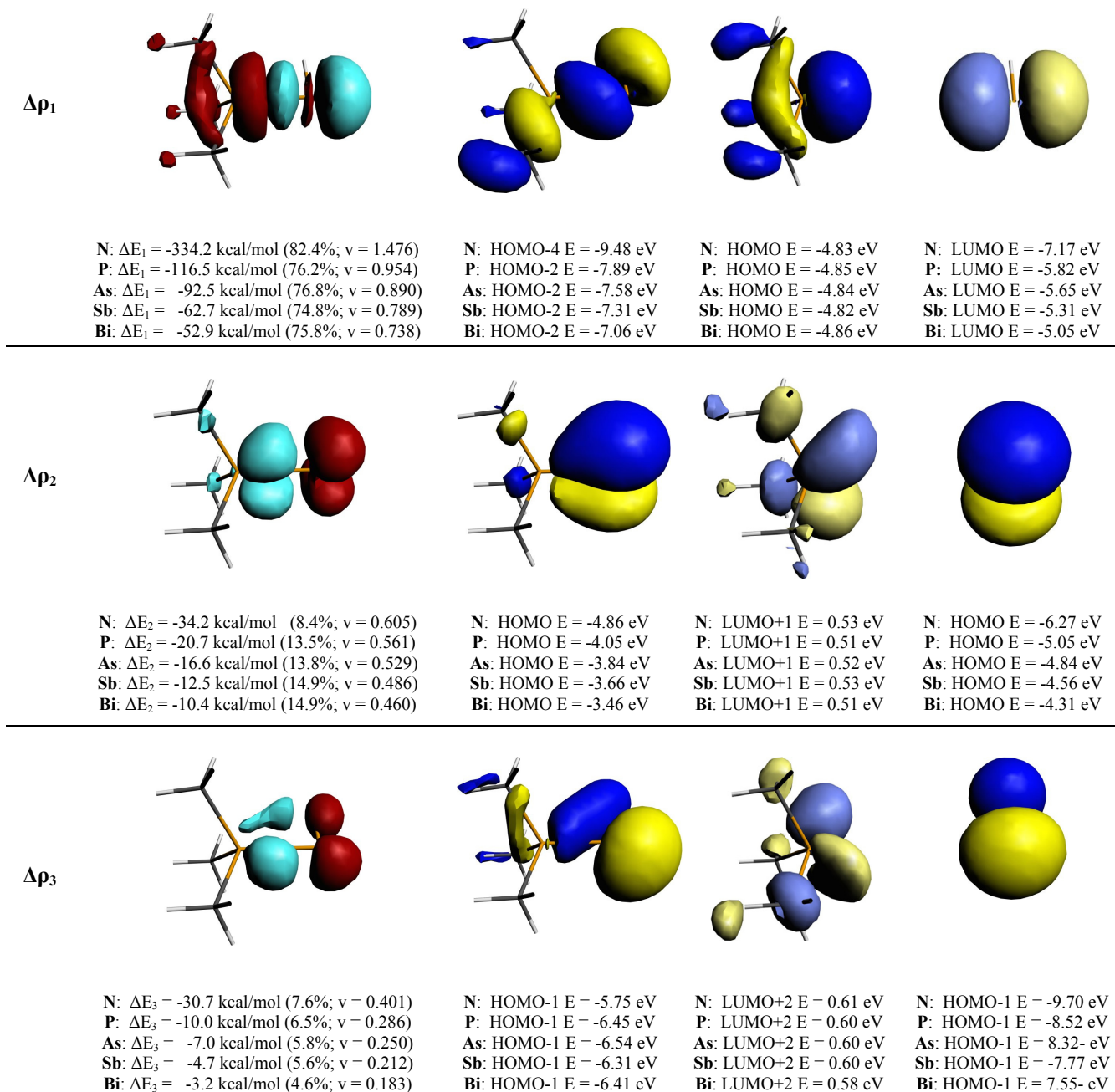
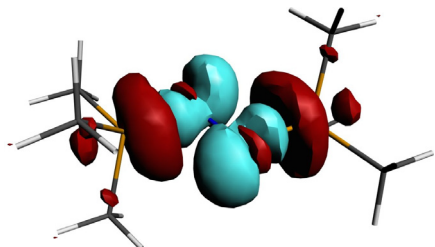
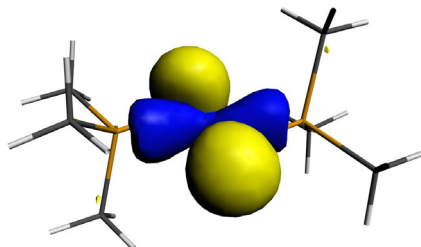


Abbildung 72: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **8P_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die Liganden PMe₃ und die (EH)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.003; $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

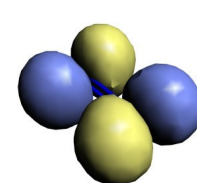
Die Donor-Akzeptorbindungen in den **6E_PMe₃** sind stärker als die ihrer Monomere, die intrinsischen Wechselwirkungsenergien sind mehr als doppelt so hoch als in **8E_PMe₃**. Die attraktiven Wechselwirkungsenergien ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} steigen dabei stärker an als die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} . Insbesondere fällt die Dominanz des Orbitalterms gegenüber den elektrostatischen Wechselwirkungen auf, die auch noch für die schweren Phosphinkomplexe **6Sb_PMe₃** und **6Bi_PMe₃** besteht. Insgesamt verfügen die Gruppe 15-Phosphinkomplexe über kovalentere

Donor-Akzeptorbindungen als ihre Carbenanaloga und alle betrachteten Komplexe der Gruppen 13 und 14.

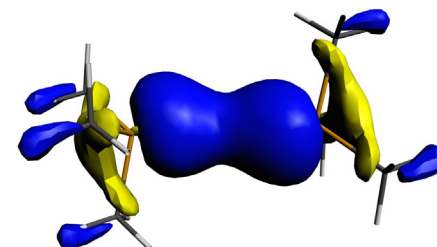
In Abbildung 73 sind die Deformationsdichten, sowie die zugehörigen Molekül- und Fragmentorbitale der spiegelsymmetrischen Verbindung **6N_PMe₃** gezeigt. Der Orbitalterm besteht zu fast 85% aus den σ -Donierungen der freien Elektronenpaare des PMe₃. Wie bei den Carbenkomplexen überwiegt mit 44.8% der Anteil der (+)/(-)-Donierung in das π -symmetrische LUMO von N₂ in $\Delta\rho_2$. Wie beim analogen NHC-Komplex liegt dieses Orbital durch die elektronische Anregung in den $^1\Gamma_g$ -Zustand energetisch tief, das resultierende Molekülorbital ist das HOMO-3 mit der Form von entlang der N-N-Achse delokalisierten freien Elektronenpaaren bzw. einer N-N- π -Bindung. Ebenfalls analog zu **6N_NHC** wird in $\Delta\rho_1$ durch die (+)/(+)- σ -Donierung aus dem PMe₃-HOMO-1 in das LUMO+1 des Mittelfragments von π^* -Symmetrie etwas weniger Elektronendichte verschoben. Beide σ -Donierungen weisen hohe Eigenwerte v um 1.5 auf. Lediglich 8.8% tragen die π -Rückdonierungen in $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_4$ bei, die aus den besetzten $1\pi_g$ - und $1\pi_u$ -Orbitalen von N₂ erfolgen. Mit einem Eigenwert v von 0.818 ist die Rückdonierung aus dem π^* -HOMO deutlich kleiner als im analogen Carbenkomplex ($v = 1.137$). Es wird also weniger Elektronendichte zu den PMe₃-Liganden verschoben. Das resultierende Molekül-HOMO hat die Form von N-P- π -Bindungen während aus der Rückdonierung aus dem π -HOMO-1 von N₂ das Molekül-HOMO-2 entsteht, in dem die Elektronendichte von den N-Atomen zu den Phosphinliganden hin verschoben wird. Die Donierung aus den N₂-Orbitalen $1\sigma_u^+$ und $2\sigma_g^+$ in den Deformationsdichten $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$ tragen nur geringfügig zum Orbitalterm bei.

$\Delta\rho_1$ N: $\Delta E_1 = -314.7$ kcal/mol (39.6%; $\nu = 1.505$)

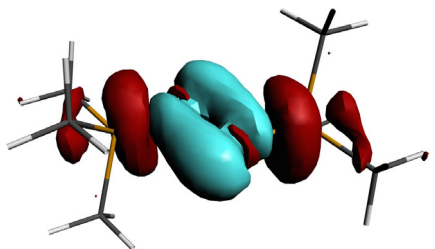
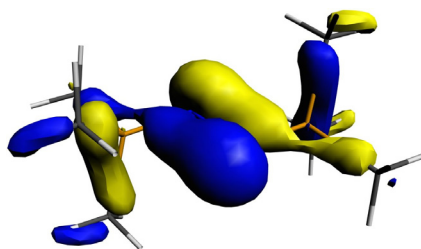
N: HOMO-1 E = -4.25 eV



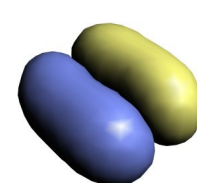
N: LUMO+1 E = -5.70 eV



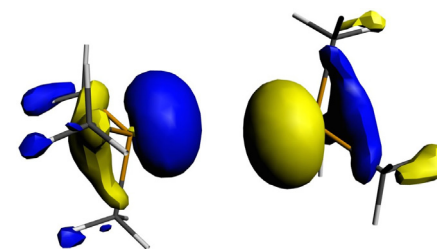
N: HOMO-1 E = -4.75 eV

 $\Delta\rho_2$ N: $\Delta E_2 = -356.1$ kcal/mol (44.8%; $\nu = 1.431$)

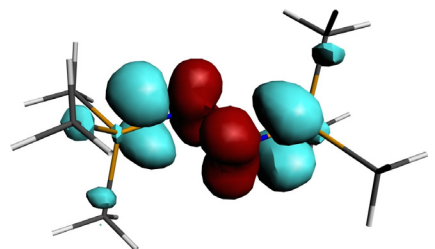
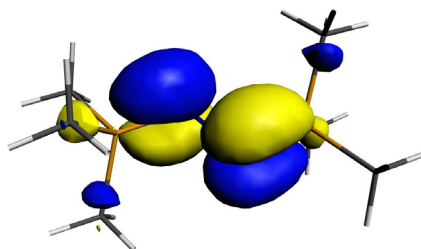
N: HOMO-3 E = -7.26 eV



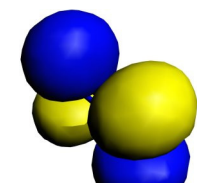
N: LUMO E = -9.93 eV



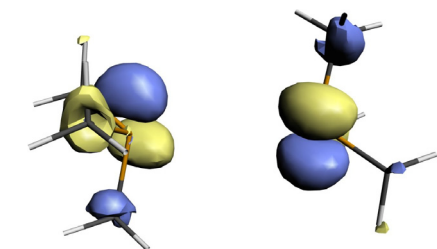
N: HOMO E = -3.88 eV

 $\Delta\rho_3$ N: $\Delta E_3 = -45.7$ kcal/mol (5.7%; $\nu = 0.818$)

N: HOMO E = -2.78 eV



N: HOMO E = -4.52 eV



N: LUMO+5 E = 1.17 eV

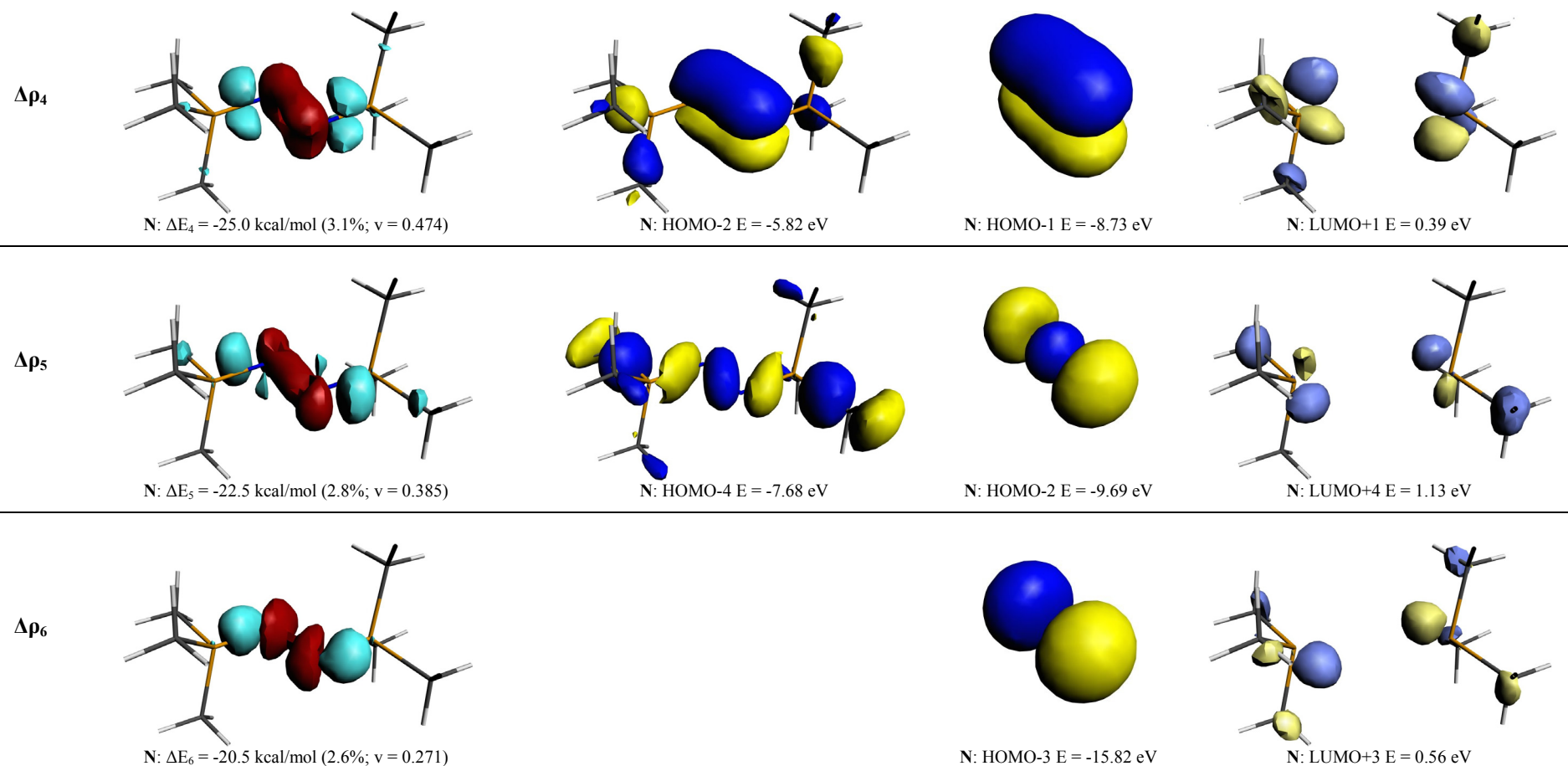
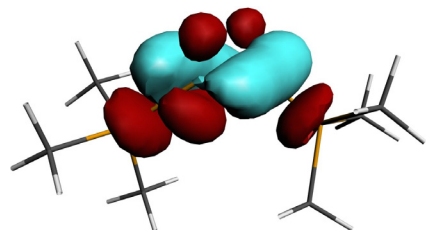


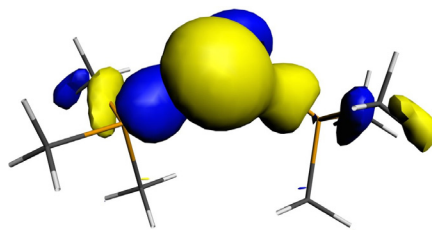
Abbildung 73: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6N_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und die (E₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1, \Delta\rho_2$: 0.004; $\Delta\rho_3, \Delta\rho_4$: 0.003; $\Delta\rho_5$ und $\Delta\rho_6$: 0.002;

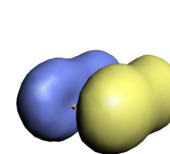
$\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

$\Delta\rho_1$ 

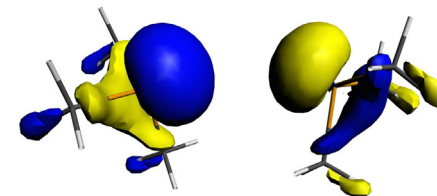
P: $\Delta E_1 = -189.5$ kcal/mol (47.3%; $\nu = 1.491$)
As: $\Delta E_1 = -160.9$ kcal/mol (49.4%; $\nu = 1.511$)
Sb: $\Delta E_1 = -135.5$ kcal/mol (54.3%; $\nu = 1.598$)
Bi: $\Delta E_1 = -121.2$ kcal/mol (59.6%; $\nu = 1.692$)



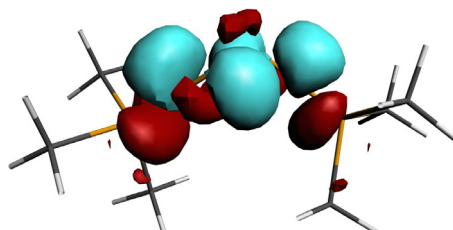
P: HOMO-3 E = -6.83 eV
As: HOMO-3 E = -6.80 eV
Sb: HOMO-3 E = -6.58 eV
Bi: HOMO-3 E = -6.57 eV



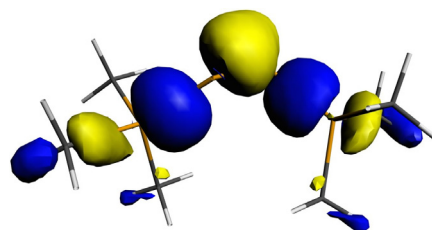
P: LUMO E = -7.39 eV
As: LUMO E = -6.84 eV
Sb: LUMO E = -6.30 eV
Bi: LUMO E = -5.88 eV



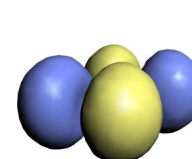
P: HOMO E = -4.49 eV
As: HOMO E = -4.58 eV
Sb: HOMO E = -4.67 eV
Bi: HOMO E = -4.78 eV

 $\Delta\rho_2$ 

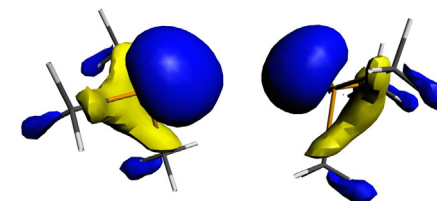
P: $\Delta E_2 = -140.0$ kcal/mol (35.0%; $\nu = 1.277$)
As: $\Delta E_2 = -111.9$ kcal/mol (34.4%; $\nu = 1.225$)
Sb: $\Delta E_2 = -78.6$ kcal/mol (31.5%; $\nu = 1.142$)
Bi: $\Delta E_2 = -56.9$ kcal/mol (28.0%; $\nu = 1.034$)



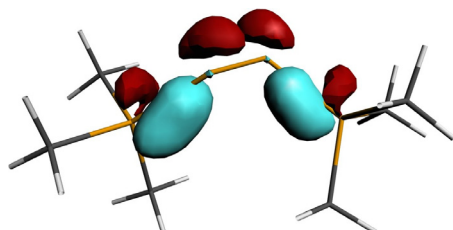
P: HOMO-4 E = -7.29 eV
As: HOMO-4 E = -7.01 eV
Sb: HOMO-4 E = -6.85 eV
Bi: HOMO-4 E = -6.68 eV



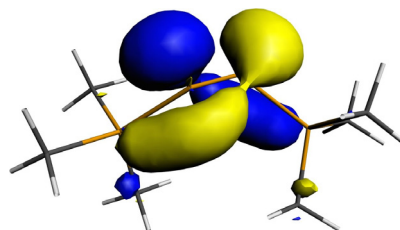
P: LUMO+1 E = -4.84 eV
As: LUMO+1 E = -4.74 eV
Sb: LUMO+1 E = -4.59 eV
Bi: LUMO+1 E = -4.27 eV



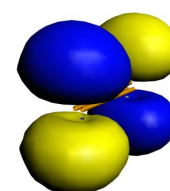
P: HOMO-1 E = -4.80 eV
As: HOMO-1 E = -4.80 eV
Sb: HOMO-1 E = -4.78 eV
Bi: HOMO-1 E = -4.84 eV

 $\Delta\rho_3$ 

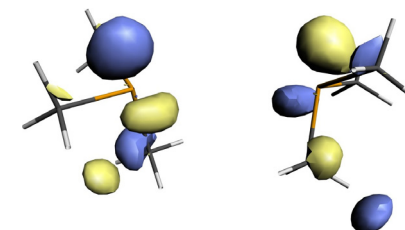
P: $\Delta E_3 = -27.2$ kcal/mol (6.8%; $\nu = 0.494$)
As: $\Delta E_3 = -19.3$ kcal/mol (5.9%; $\nu = 0.415$)
Sb: $\Delta E_3 = -12.6$ kcal/mol (5.1%; $\nu = 0.340$)
Bi: $\Delta E_3 = -8.6$ kcal/mol (4.2%; $\nu = 0.268$)



P: HOMO E = -3.40 eV
As: HOMO E = -3.32 eV
Sb: HOMO E = -3.40 eV
Bi: HOMO E = -3.29 eV



P: HOMO E = -3.86 eV
As: HOMO E = -3.75 eV
Sb: HOMO E = -3.65 eV
Bi: HOMO E = -3.37 eV



P: LUMO+5 E = 1.07 eV
As: LUMO+5 E = 1.03 eV
Sb: LUMO+5 E = 0.99 eV
Bi: LUMO+5 E = 0.91 eV

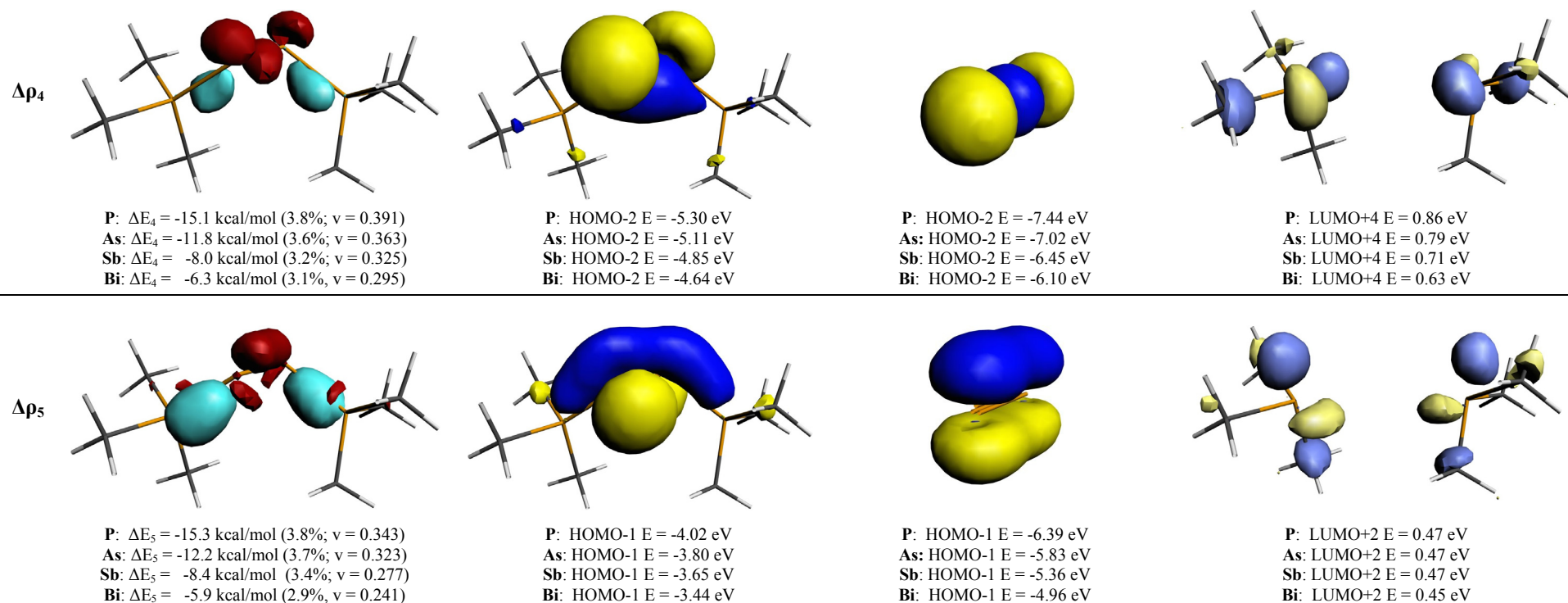


Abbildung 74: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} , Molekül- und Fragmentorbitale von **6P_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau.

Fragmente sind die Liganden (PMe₃)₂ und die (E₂)-Einheit im Referenzzustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$: 0.004; $\Delta\rho_3$: 0.003; $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Auch die Bindungssituation in den schwereren Phosphinkomplexen mit $E = P - Bi$ ähnelt denen der Gruppe 15-Carbenkomplexe stark. Die entsprechenden Deformationsdichten und relevanten Molekül- und Fragmentorbitale von **6P_PMe₃** sind in Abbildung 74 gezeigt. Die σ -Donierungen aller Komplexe mit $E = P - Bi$ tragen jeweils mit ca. 80% zum Orbitalterm bei, wobei die (+)/(-)-Donierung dominiert. Hierbei sind sowohl der energetische Beitrag zu ΔE_{orb} als auch die verschobene Elektronendichte für die schweren Komplexe mit Antimon und Bismut mit über 50% am größten. Wie bereits in den Carbenkomplexen korreliert dies mit dem kleiner werdenden P–E–E–P-Diederwinkel und der bereits beobachteten Präferenz einer stärkeren Lokalisierung der Orbitale freier Elektronenpaare an schwereren E. Die σ -Donierungen erfolgen aus den freien Elektronenpaaren der PMe₃-Liganden in das π -LUMO und π^* -LUMO+1 der E₂-Einheit und resultieren in den Molekül-HOMO–3 und -HOMO–4. Diese zeigen lokalisierte Elektronendichte an den E und haben den Charakter freier Elektronenpaare. Dies wird ebenso im HOMO und HOMO–1 gefunden, die aus den π -Rückdonierungen des E₂-HOMO und -HOMO–1 resultieren. Anders als die σ -Donierungen werden diese π -Rückdonierungen in $\Delta\rho_3$ und $\Delta\rho_5$ mit steigender Ordnungszahl von E schwächer, es verbleibt mehr Elektronendichte an E. Im Vergleich zu den Gruppe 15-Carbenkomplexen hat die π -Rückdonierung ($\Delta\rho_4$) des E₂- σ -Bindungsorbitals $2\sigma_g^+$ in das PMe₃-LUMO+4 einen größeren Anteil am Orbitalterm. Das entsprechende Akzeptororbital in Ringebene der NHC-Liganden ist energetisch nur schlecht zugänglich. Das erhaltene Molekülorbital HOMO–2 entspricht einer E–E- σ -Bindung.

Ähnlich wie in den Carbenkomplexen der Gruppe 15 dominiert auch der Orbitalterm die attraktiven Wechselwirkungen mit 51.3 bis 67.4%. Absolut sind die Energien in den NHC-Systemen aber höher. Bereits in den Komplexen der Gruppe 13 und 14 konnte beobachtet werden, dass der PMe₃-Ligand im Vergleich zum NHC-Liganden die Stabilisierung der Elektronendichte an E stärker begünstigt. Dies stützt die These, dass die größere Kovalenz der Donor-Akzeptorbindung in diesen Komplexen von der Stabilisierung der Elektronendichte an E profitiert. Auch in den Gruppe 15-Phosphinkomplexen ist die σ -Donierung enorm stark und es wird dort viel Elektronendichte zum E₂-Fragment verschoben. Die π -Rückdonierung wird darüber hinaus durch die bessere Zugänglichkeit der orthogonalen π -Akzeptororbitale am Liganden begünstigt.

5.4.2.2 NBO-Analyse

Die mittels NBO-Analyse erhaltenen Wiberg-Bindungsindizes der E–E-, E–H-, E–P- und P–C-Bindungen sind in Tabelle 34 gegeben, die NBO-Partialladungen der E_mH_n -Einheit und der Bindungsatome E, H und P sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 34: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der E–E-, E–H-, E–P- und P–C-Bindungen von **6E_PMe₃** und **8E_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	E-E	E-H	E-P	P-C
PMe₃	-	-	-	0.96
8N_PMe₃	-	0.85	1.35	0.83/0.89
8P_PMe₃	-	0.96	1.30	0.85/0.92
8As_PMe₃	-	0.96	1.23	0.86/0.93
8Sb_PMe₃	-	0.95	1.06	0.89/0.94
8Bi_PMe₃	-	0.95	0.98	0.89/0.94
6N_PMe₃	1.00	-	1.25	0.83/0.91
6P_PMe₃	1.04	-	1.19	0.86/0.91
6As_PMe₃	1.03	-	1.11	0.87/0.91
6Sb_PMe₃	1.15	-	0.91	0.90/0.92
6Bi_PMe₃	1.35	-	0.75	0.91/0.94

Die Bindungsindizes der E–H-Bindungen, sowie die Ladungen am Wasserstoffatom sind für die Gruppe 15-Monomere mit NHC- und Phosphinliganden nahezu identisch. Die Polarität der E–H-Bindung ist aber für alle Phosphinmonomere protisch und besonders für die leichteren Komplexe mit E = N – As stärker polar.

Die Ladungsdonierungen von den Phosphinliganden zur E_mH_n -Einheit sind etwa doppelt so groß wie von den Carbenen in den NHC-Komplexen. Für die Stickstoffverbindungen entspricht die Ladungsdonierung beinahe einem ganzen Elektron für das Monomer $[(PMe_3)(NH)]$ und zwei Elektronen für das Dimer $[(PMe_3)_2(N_2)]$. Bereits in den EDA-NOCV-Untersuchungen der Donor-Akzeptorbindung wird in den Phosphinkomplexen eine starke σ -Donierung beobachtet, in denen in den meisten Fällen mehr Elektronendichte verschoben wird als in den analogen NHC-Komplexen. In letzteren sind die Anteile der π -Rückdonierungen in die senkrecht zur Carbenringebene liegenden Orbitale größer. Die deutlich höhere donierte Ladung zu den Mittelfragmenten der Gruppe 15-Phosphinkomplexe korreliert mit diesem Befund. Die Bindungsindizes der Donor-Akzeptorbindung sind geringer als in den NHC-Komplexen, weisen aber für die leichten Komplexe **8E_PMe₃** mit E = N – As noch Werte deutlich über 1 auf, was auf ihren Doppelbindungscharakter hinweist. Dies spricht ebenfalls für eine schwächere π -Akzeptorfähigkeit der Phosphinliganden. In den Dimeren sind die entsprechenden Bindungs-

indizes kleiner und für $[(\text{PMe}_3)(\text{E}_2)]$ der schweren $\text{E} = \text{Sb}$ und Bi nur noch im Bereich einer Einfachbindung.

Tabelle 35: NBO-Ladungen der (E_mH_n) -Einheit ($m: 1, 2; n: 1, 0$), des Gruppe 15-Atoms E , der Hydrid-Wasserstoffe und des Phosphin-Phosphors von **6E_PMe₃** und **8E_PMe₃** aus auf BP86/def2-TZVPP-Niveau. Alle Ladungen in e.

	(E_mH_n)	E	H	P
PMe₃	-	-	-	0.73
8N_PMe₃	-0.91	-1.27	0.36	1.71
8P_PMe₃	-0.45	-0.45	0.0	1.15
8As_PMe₃	-0.41	-0.37	-0.03	1.11
8Sb_PMe₃	-0.35	-0.23	-0.12	1.03
8Bi_PMe₃	-0.33	-0.20	-0.13	1.01
6N_PMe₃	-1.88	-0.94	-	1.73
6P_PMe₃	-0.88	-0.44	-	1.16
6As_PMe₃	-0.66	-0.33	-	1.03
6Sb_PMe₃	-0.80	-0.40	-	1.12
6Bi_PMe₃	-0.60	-0.30	-	0.99

Die Bindungsindizes der $\text{E}-\text{E}$ -Bindung weisen für die leichten Gruppe 15-Phosphinkomplexe auf $\text{E}-\text{E}$ -Einfachbindungen hin. Zu schwereren Komplexen wie $[(\text{PMe}_3)_2(\text{Bi}_2)]$ steigen sie auf bis zu 1.35 und zeigen damit eine gegenläufige Entwicklung zu den Donor-Akzeptorbindungen.

Tatsächlich spiegeln sich diese Befunde in den durch NBO-Analyse ermittelten Lewis-Strukturen wider. In Tabelle 36 sind letztere Ergebnisse, die bei Verwendung der Standardparameter der NBO bzw. bei vorgegebenen Lewis-Strukturen die geringere Restdichte ergaben, dargestellt.

In den Gruppe 15-Phosphinkomplexen können nur für die $[(\text{PMe}_3)(\text{EH})]$ mit $\text{E} = \text{N} - \text{Sb}$ in der Lewis-Struktur der NBO-Analyse zwei Bindungsortbitale zwischen dem Liganden und E gefunden werden. In $[(\text{PMe}_3)(\text{BiH})]$, sowie auch in den Dimerverbindungen $[(\text{PMe}_3)_2(\text{Sb}_2)]$ und $[(\text{PMe}_3)_2(\text{Bi}_2)]$ werden anstatt eines zweiten $\text{E}-\text{P}$ -Bindungsortbitals ein zusätzliches Orbital eines freien Elektronenpaares an E gefunden. Sowohl die Bindungsortbitale als auch die alternativen Orbitale freier Elektronenpaare an E haben fast zu 100% p-Charakter an E . Die in den leichteren Komplexen vorhandenen zweiten $\text{E}-\text{P}$ -Bindungsortbitale weisen mit 90% eine sehr hohe Lokalisierung an E auf. Dies übersteigt die für die Carbenkomplexe beobachteten Werte deutlich und korreliert mit der hohen negativen Ladung an E . Bei dieser hohen Lokalisierung an E der Gruppe 15-Phosphinkomplexe liegt es nahe, eher von freien Elektronenpaaren zu sprechen als von einer klassischen π -Bindung. Dies gilt inklusive der Stickstoff- PMe_3 -Verbindungen, die in ihren NHC-Analoga deutlichen π -Bindungscharakter aufweisen. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die Hybridisierung am Phosphoratom des PMe_3 -Liganden. Das Kohlenstoffatom ist in den

entsprechenden Carbenkomplexen in dieser Bindung fast zu 100% p-hybridisiert, während in den Phosphinkomplexen ein d-Anteil von 14.4% in **8Sb_PMe₃** bis zu 43.2% in **8N_PMe₃** beobachtet wird. In dem entsprechenden Molekülorbital HOMO (Abbildung 74) ist an E der hohe p-Charakter zu erkennen.

Tabelle 36: NBO Ergebnisse der E-E- und E-P-Bindungen **6E_PMe₃** und **8E_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/def2-TZVPP-Niveau.

	Orbital	Besetzung bindend	Besetzung antibindend	% (E)	% s(E)	% p(E)	% (P)	% s(P)	% p(P)	% d(P)
8N_PMe₃	N-P	1.99	0.03	65.8	31.7	67.6	34.2	31.9	67.6	0.6
	N-P	1.90	0.24	90.0	0.0	99.5	10.0	0.0	56.4	43.2
	N	1.87			44.4	55.3				
8P_PMe₃	P-P ^{PMe₃}	1.97	0.03	40.3	12.8	85.8	59.7	30.5	67.0	0.5
	P-P ^{PMe₃}	1.89	0.26	89.6	0.0	99.6	10.4	0.0	68.7	31.1
	P	1.95			74.2	25.7				
8As_PMe₃	As-P	1.96	0.03	36.7	9.2	90.5	63.3	29.8	69.7	0.5
	As-P	1.90	0.26	90.3	0.0	99.9	9.7	0.0	70.3	29.4
	As	1.96			80.3	19.7				
8Sb_PMe₃	Sb-P	1.95	0.03	30.4	6.3	93.4	69.6	28.1	71.7	0.3
	Sb-P	1.91	0.27	92.3	0.0	99.9	7.7	0.0	84.5	14.4
	Sb	1.98			84.8	15.2				
8Bi_PMe₃	Bi-P	1.94	0.03	28.0	3.7	96.0	72.0	27.5	72.3	0.1
	Bi	1.98			89.9	10.1				
	Bi	1.81			0.0	99.9				
6N_PMe₃	N-N	1.96	0.01	50.0	20.4	79.3				
	N	1.91			49.9	49.8				
	N-P	1.98	0.04	66.5	29.7	69.7	33.5	31.4	68.0	0.6
6P_PMe₃	N-P	1.87	0.26	89.3	0.0	99.6	10.7	0.0	57.4	42.1
	P-P	1.93	0.01	50.0	12.2	86.9				
	P	1.95			76.0	24.0				
6As_PMe₃	P-P ^{PMe₃}	1.95	0.07	40.3	11.7	86.9	59.7	30.3	68.5	1.2
	P-P ^{PMe₃}	1.82	0.27	90.4	0.2	99.3	9.6	0.7	66.2	32.9
	As-As	1.92	0.01	50.0	8.6	90.8				
6Sb_PMe₃	As	1.97			83.2	16.8				
	As-P	1.95	0.08	36.5	8.2	91.2	63.5	29.7	69.4	0.9
	As-P	1.83	0.27	91.6	0.2	99.5	8.4	0.5	67.7	31.5
6Bi_PMe₃	Sb-Sb	1.93	0.01	50.0	7.4	92.3				
	Sb	1.98			87.7	12.3				
	Sb	1.73			0.2	99.7				
6Bi_PMe₃	Sb-P	1.95	0.10	29.3	5.1	94.5	70.7	28.3	71.5	0.2
	Bi-Bi	1.94	0.01	50.0	5.6	94.3				
	Bi	1.99			92.2	7.8				
6Bi_PMe₃	Bi	1.71			0.2	99.7				
	Bi-P	1.94	0.17	25.6	2.3	97.4	74.4	27.4	72.6	0.1

Ebenfalls hohen p-Charakter an E von 67.6 und 69.7% in den Stickstoffkomplexen und bis zu 96.0 und 97.4% in [(PMe₃)(BiH)] und [(PMe₃)₂(Bi₂)] haben die E-P-σ-Bindungen. Wie bereits in den Gruppe 15-Carbenkomplexen zeigen auch die PMe₃-Verbindungen zwar für die schwereren Komplexe mit E = P – Bi eine Polarisierung zum Liganden-Phosphoratom hin, jedoch ist diese schwächer ausgeprägt als in den Gruppe 13- und Gruppe 14-Systemen. Die Rückdonierung ist

weniger stark. Auch hier sinkt der Lokalisierungsgrad an E mit zunehmender Ordnungszahl von 66.5% in **6N_PMe₃** bis auf 25.6% in **6Bi_PMe₃**. In dem zugehörigen Molekülorbital HOMO–1 aus Abbildung 74 ist sowohl der hohe p-Charakter an E, als auch die starke Polarisierung der Bindungen zum Liganden hin zu erkennen.

In Korrelation mit dem steigenden p-Anteil an E in den E–P-Bindungen steigt der s-Anteil im freien Elektronenpaar an E. Dieser ist hier größer als in den Gruppe 15-Carbenkomplexen. Besonders in den Gruppe 13-Verbindungen, bei denen im Indiumdimer **6In_PMe₃** im Gegensatz zum entsprechenden Carbenkomplex ein freies Elektronenpaar an In gefunden wird, konnte eine bessere Stabilisierung des s-Orbitals an In durch den Phosphinliganden PMe₃ gesehen werden, die dort die Ausbildung der freien Elektronenpaare an E im Gegensatz zur Dreifachbindung begünstigt. Aufgrund der höheren Zahl an Elektronen kommt in den Gruppe 15-Komplexen die Bildung einer Dreifachbindung nicht in Frage, der Effekt der Stabilisierung des s-Orbitals ist aber dennoch vorhanden und deutlich in den Molekülorbitalen HOMO–3 und HOMO–4 zu erkennen.

Ebenfalls analog zur Gruppe 13-Verbindung [(PMe₃)₂(In₂)] ist der hohe p-Charakter der E–E-σ-Bindung, der zu schwereren Komplexen ansteigt. Auch die Form des Molekülorbitals HOMO–2 der Gruppe 15-Verbindungen entspricht derjenigen des HOMO von **6In_PMe₃** (Abbildung 33) und ist auch hier nur durch die *gauche*-Anordnung der Liganden möglich.

5.4.2.2.3 EDA-NOCV der E–E-Bindung

Die Ergebnisse der EDA-NOCV der E–E-Bindung der Gruppe 15-Phosphinkomplexe sind in Tabelle 37 aufgeführt. Die Verbindungen **6E_PMe₃** wurden dafür in zwei äquivalente Fragmente [(PMe₃)(E)] gespalten, die im Dublett-Zustand berechnet wurden. Die Fragmente verfügten somit über ungepaarte Elektronen und es wurden in der EDA-NOCV α- und β-Elektronendichten erhalten, deren äquivalente Energiebeiträge ΔE aufsummiert wurden. Aus technischen Gründen war eine Analyse an den Minimumgeometrien nicht möglich, sodass für die Verbindungen [(PMe₃)₂(E₂)] von E = P – Bi mit C₂-Symmetrie die Geometrie minimal angepasst werden musste, um Fragmente in C_s-Symmetrie zu erhalten.

Auch für die Gruppe 15-Verbindungen [(PMe₃)(E₂)] mit E = P – Bi zeigen sich in den phosphinstabilisierten Komplexen stärkere E–E-Bindungen als in den Carbensystemen. Bei Betrachtung der Zusammensetzung der intrinsischen Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} kann nicht eindeutig ein Grund dafür benannt werden. So zeigen **6P_PMe₃** und **6Bi_PMe₃** eine niedrigere

Pauli-Repulsion als in den Verbindungen mit NHC-Liganden, während die Komplexe mit Arsen und Antimon die im Vergleich zu den **6E_NHC** gestiegene Pauli-Repulsion durch höhere attraktive Wechselwirkungsenergien ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} aufheben. Wie bereits bei den Gruppe 15-Carbenkomplexen zeigt sich auch hier für den Phosphorkomplex $[(\text{PMe}_3)_2(\text{P}_2)]$ eine eher kovalente P–P-Bindung, während in den schwereren Verbindungen der elektrostatische Beitrag zur attraktiven Wechselwirkung ΔE_{elstat} überwiegt. Verglichen mit den einfach gebundenen Phosphinkomplexen der Gruppe 14-**5E_PMe₃** verfügen die hier gezeigten Verbindungen über stärkere E–E-Bindungen. Im Vergleich zu den Gruppe 13-**4E_PMe₃** ist die E–E-Bindungsstärke aber geringer.

Tabelle 37: EDA-NOCV-Ergebnisse der E-E-Bindung von **6E_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{E})]$ im Dublett-Zustand. Alle Werte in kcal/mol (aus Singlepointrechnungen bearbeiteter Geometrien für alle Verbindungen außer **6N_PMe₃**).

6E_PMe₃	
E = N	D
ΔE_{int}	-71.0
ΔE_{Pauli}	312.7
ΔE_{elstat}	-145.0 (37.8%)
ΔE_{orb}	-238.7 (62.2%)
E = P	D
ΔE_{int}	-61.7
ΔE_{Pauli}	208.2
ΔE_{elstat}	-124.4 (46.1%)
ΔE_{orb}	-145.6 (53.9%)
E = As	D
ΔE_{int}	-55.7
ΔE_{Pauli}	171.2
ΔE_{elstat}	-115.0 (50.7%)
ΔE_{orb}	-111.9 (49.3%)
E = Sb	D
ΔE_{int}	-53.2
ΔE_{Pauli}	153.3
ΔE_{elstat}	-113.5 (55.0%)
ΔE_{orb}	-93.0 (45.0%)
E = Bi	D
ΔE_{int}	-51.5
ΔE_{Pauli}	134.7
ΔE_{elstat}	-106.7 (57.3%)
ΔE_{orb}	-79.5 (42.7%)

Die Zusammensetzung des Orbitalterms der **6E_PMe₃** von E = P – Bi ist beispielhaft an den Deformationsdichten von $[(\text{PMe}_3)_2(\text{P}_2)]$ in Abbildung 75 gezeigt.

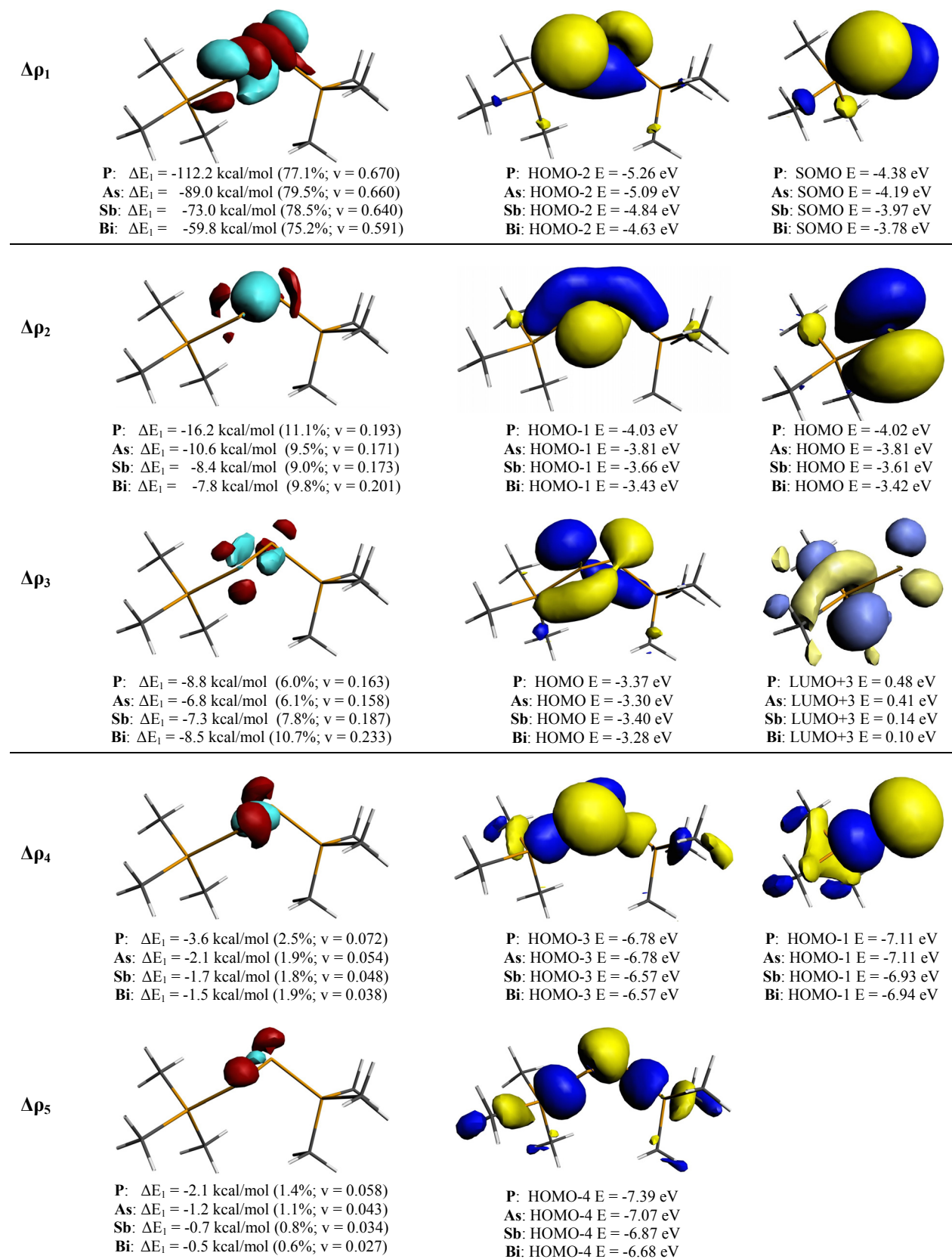


Abbildung 75: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6P_PMe₃** (Singlepointrechnung aus bearbeiteter Geometrie) aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die $[(\text{NHC})(\text{E})]$ im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.004; $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$: 0.002; $\Delta\rho_4$ und $\Delta\rho_5$: 0.001; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Wie erwartet macht auch hier die Bildung der E–E- σ -Bindung (HOMO–2) aus den π -SOMOs der Fragmente mit 75 – 80% den Hauptanteil des Orbitalterms aus ($\Delta\rho_1$) und liegt damit sehr nahe an der entsprechenden Beteiligung in den Gruppe 15-Carbenkomplexen. Lediglich die Beteiligung der σ -Bindungsbildung im Bismutkomplex **6Bi_PMe₃** ist sowohl in der Menge verschobener Elektronendichte, als auch im prozentualen Beitrag zu ΔE_{orb} geringer als in **6Bi_NHC**. Die verbleibenden dargestellten Deformationsdichten $\Delta\rho_2$ bis $\Delta\rho_5$ repräsentieren die Bildung zweier freier Elektronenpaare an jedem E. Die Ausbildung des Molekül-HOMO und -HOMO–1 in $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$ trägt dabei noch mit insgesamt ca. 20% zum Orbitalterm bei. Das Fragment-LUMO+3 steht außerdem für eine Donierung aus dem HOMO des jeweils anderen Fragments zur Verfügung. Diese Donierung hat in den Phosphinkomplexen energetisch einen größeren Anteil am Orbitalterm und außerdem wird mehr Elektronendichte bei der Ausbildung dieser freien Elektronenpaare verschoben. Wie bereits in den Carbenkomplexen beobachtet, hat auch hier die Ausbildung der freien Elektronenpaare im HOMO–3 und HOMO–4 aus der (+)/(+)- und (+)/(–)-Kombination des Fragment-HOMO–1 mit σ -Symmetrie geringere Bedeutung. Es wird bei dieser Orbitalbildung kaum Elektronendichte verschoben, die Form der Fragment-HOMO–1 bleibt weitestgehend erhalten.

Entgegen der bisherigen Beobachtungen haben die beiden Stickstoffdimere [(NHC)₂(N₂)] und [(PMe₃)₂(N₂)] sowohl ein ähnliches Strukturmotiv als auch fast gleichstarke E–E-Bindungen. Die intrinsische Wechselwirkungsenergie von -71.0 kcal/mol für den Phosphin-Stickstoffkomplex setzt sich aber aus einer deutlich geringeren Pauli-Repulsion von 312.7 kcal/mol (im Vergleich zu 456.4 kcal/mol in **6N_NHC**) und ebenfalls deutlich niedrigeren attraktiven Wechselwirkungsenergien zusammen. In beiden Stickstoffkomplexen dominiert der Orbitalterm mit 62%, die Bindung ist also überwiegend kovalent.

Die Deformationsdichten zur N–N-Bindungsbildung im C_2 -symmetrischen [(PMe₃)₂(N₂)] sind in Abbildung 76 dargestellt. Auch in **6N_PMe₃** ist die E–E- σ -Bindung aus den Fragment-SOMOs mit π -Symmetrie gebildet. Anders als im analogen Carbenkomplex liegt das resultierende Molekülorbital mit -7.68 eV energetisch höher und entspricht nur dem HOMO–4. Der entsprechende absolute Energiebeitrag von $\Delta\rho_1$ ist niedriger, trägt aber mit 87.4% zu einem ähnlichen Teil zu ΔE_{orb} bei.

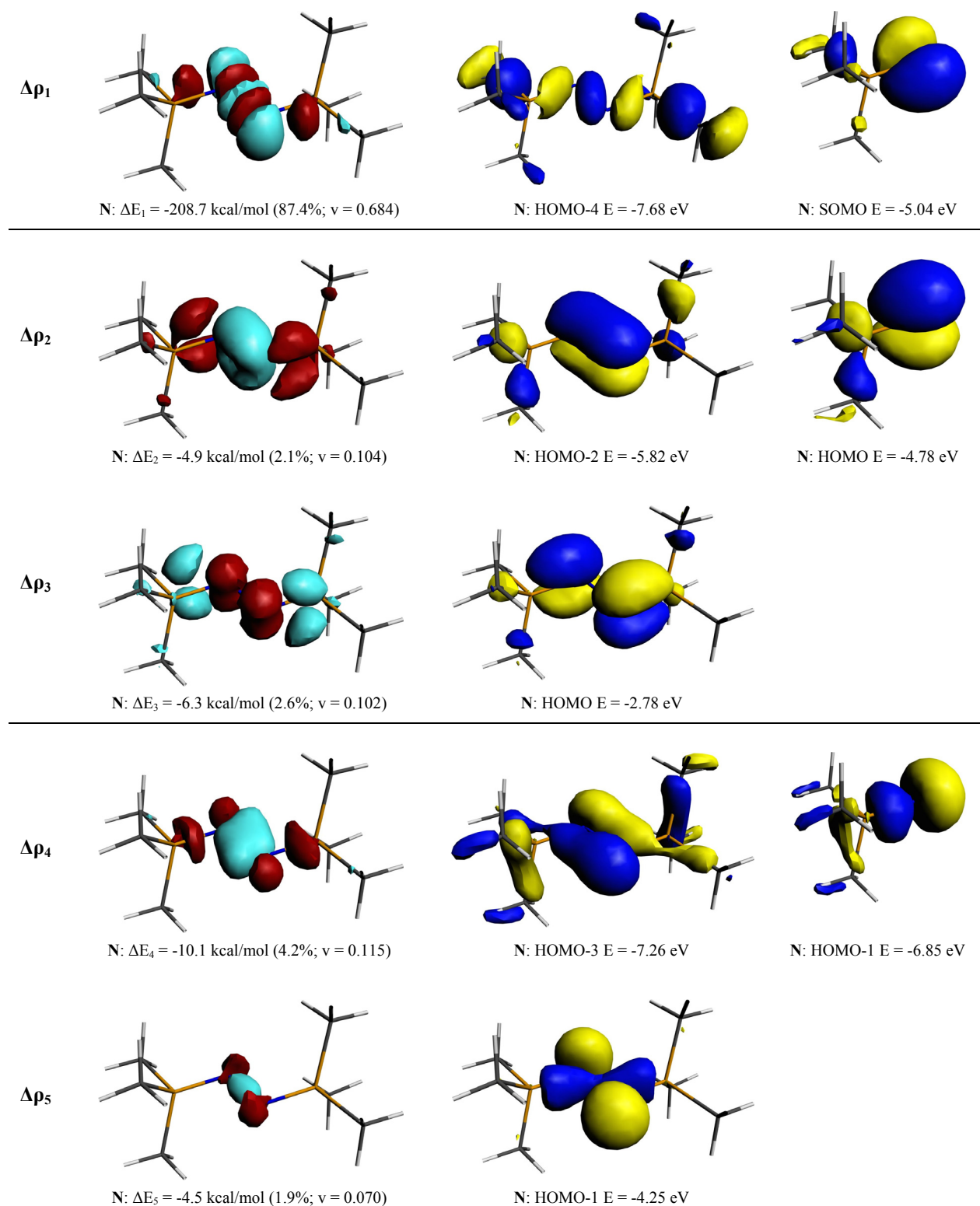


Abbildung 76: NOCV-Deformationsdichten der Hauptbeiträge zu ΔE_{orb} der E-E-Bindung, Molekül- und Fragmentorbitale von **6N_PMe₃** aus Abbildung 71 auf BP86/TZ2P+-Niveau. Fragmente sind die [(NHC)(N)] im Dublett-Zustand. Contourvalue Deformationsdichte $\Delta\rho_1$: 0.003; $\Delta\rho_2, \Delta\rho_3, \Delta\rho_4$: 0.001; $\Delta\rho_5$: 0.002; $\Delta\rho < 0$ in rot, $\Delta\rho > 0$ in hellblau.

Aus der (+)/(+)- und der (+)/(-)-Kombination der π -HOMOs an beiden Fragmenten ergibt sich in $\Delta\rho_2$ und $\Delta\rho_3$ das HOMO-2 mit dem Charakter einer E-E- π -Bindung bzw. an E lokalisierter freier Elektronenpaare und das HOMO mit dem Charakter einer E-E- π^* -Bindung bzw. ebenfalls an E lokalisierter freier Elektronenpaare. Die Richtung der Elektronendichtedonierung ist dabei im Fall des HOMO-2 von den Phosphoratomen hin zu E, im Fall des HOMO jedoch genau umgekehrt. Dies korreliert mit dem Befund der Lewis-Struktur aus der NBO, in der für eine Bindung eine deutlich stärkere Lokalisierung an E von 89.3% gefunden wird als für die zweite Donor-Akzeptorbindung mit 66.5%. Sowohl energetisch als auch in den Eigenwerten v ist deren Beiteiligung an ΔE_{orb} geringer als im NHC-Stickstoffkomplex. Auch die (+)/(-)-Kombination des Fragment-HOMO-1 von σ -Symmetrie zum Molekül-HOMO-3 in $\Delta\rho_4$ trägt einen signifikanten Teil zum Orbitalterm bei. In den schwereren Phosphinkomplexen ist dieser Beitrag deutlich geringer. In **6N_NHC** ist das resultierende HOMO-3 stark über die N-N-Achse delokalisiert. Durch die abgewinkelte Struktur in den schwereren Komplexen ist dies nicht möglich. Die (+)/(+)-Donierung des σ -HOMO-1 des Fragments zeigt nur eine geringe Beteiligung bei der Ausbildung der freien Elektronenpaare im HOMO-1, die Form der Fragmentorbitale bleibt weitestgehend erhalten.

5.5 Fazit und Ausblick zur Eignung der untersuchten Komplexe und dem Design neuer Komplexe in der Wasserstoffspeicherung

Zur Beurteilung, ob sich bestimmte Komplexe besser als andere zur Wasserstoffspeicherung eignen, genügt nicht allein die Betrachtung der entsprechenden Energiewerte. Neben genereller Verfügbarkeit, Handhabbarkeit und Giftigkeit der verwendeten Heteroatome E spielen auch das Gewichtsverhältnis des eingesetzten Stoffes zur speicherbaren Menge von H_2 und die Stabilität der Komplexe unter den benötigten Reaktionsbedingungen eine Rolle. So ist zwar beim Einsatz der leichten Elemente aus der zweiten Periode des Periodensystems das Gewichtsverhältnis am besten, jedoch zeigen sich in der NBO-Analyse bei diesen Verbindungen stark polarisierte protische Bindungen. Dadurch sind diese Komplexe empfindlich gegenüber Deprotonierung in saurem Reaktionsmilieu. Auch verfügen die schwereren Komplexe $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$ über schwächere Donor-Akzeptorbindungen, was Ligandenaustauschreaktionen, die im Laufe eines H_2 -Absorptions-/Desorptionsmechanismus möglicherweise erforderlich wären, begünstigen würde. So kann es für einige Abschnitte des Reaktionsverlaufes dienlich sein, wenn ein Ligand wie PMe_3 , der die Lokalisierung der Elektronendichte an E unterstützt, verwendet wird. Auch die Steuerung

verschiedener Struktur motive durch den Liganden ist möglicherweise von Wichtigkeit, um die Komplexe für eine Reaktion mit anderen Molekülen zu öffnen und damit angreifbarer zu machen. Um diese offenen Fragen zu klären ist einerseits die synthetische Chemie gefragt, aber auch auf theoretischem Gebiet sind die Möglichkeiten zur Analyse und zum Design weiterer potenter Komplexe noch nicht ausgeschöpft. Die mechanistische Untersuchung der einzelnen Absorptions- und Desorptionsschritte mit verschiedenen Reduktionsmitteln und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen stellt dabei die nächste Herausforderung dar. Auch ist die Liste anwendbarer Liganden, die ähnlich wie die hier betrachteten auf ihre Eigenschaften in vergleichbaren Komplexen getestet werden können, noch lang. Beispielsweise sind die dem PMe_3 -Liganden ähnlichen PX_3 ($\text{X} = \text{Halogen}$) ein Weg, um die elektronischen Eigenschaften weiter zu variieren.

Da die Reduktion und damit die Wasserstoffabgabe in den Dehydrierungsreaktionen **(3)** bis **(5)** mit Reduktionsmitteln wie KC_8 mit theoretischen Methoden schwer zu berechnen ist und hier explizit nicht betrachtet wurde, sind die erhaltenen Reaktionsenergien nicht absolut zu betrachten, sondern in Relation zueinander. Insgesamt zeigen sich dabei energetisch günstigere Reaktionen für die schwereren Homologen der fünften und sechsten Periode, wobei für die verwendeten Ligandensysteme NHC und PMe_3 nur eine geringfügige Verbesserung für die Phosphinkomplexe festgestellt werden kann. Die Dimerisierungsreaktion **(3)** stellt den Reduktionsschritt der Magnesiumhydrierung in **(1)** dar und ist deswegen von besonderer Bedeutung. Für die experimentell bekannten NHC-stabilisierten Aluminiumhydride liegt die freie Gibbs-Energie von **(3)** bei 7.1 kcal/mol. Exergonischer wird die Reaktion bei Verwendung des PMe_3 -Liganden, sowie zu Komplexen schwererer E mit steigender Gruppe im Periodensystem hin. Eine mögliche Erklärung für diesen Trend ist die bessere Stabilisierung der Elektronendichte an E, die für diese Systeme gefunden wurde. Sie könnte eine Triebkraft zur H_2 -Desorption und damit zum Erhalt kleinerer Oxidationsstufen an E darstellen. Für die untersuchte Dimerisierung von $[(\text{PMe}_3)(\text{BiH})]$ zu $[(\text{PMe}_3)_2(\text{Bi}_2)]$ unter Freisetzung eines Äquivalents Wasserstoff beträgt die ermittelte Reaktionsenergie -23.1 kcal/mol. Der Einsatz von Phosphinkomplexen schwerer E kann die Hydrierung des Magnesiumdimers in **(1)** also stark fördern, sofern die Edukte zugänglich sind.

Es ist anzunehmen, dass aufgrund der wachsenden Nachfrage bei der Verwendung von H_2 als Energieträger und der schwierigen Handhabbarkeit von gasförmigem Wasserstoff das Gebiet der löslichen Wasserstoffspeichersysteme in den kommenden Jahren mehr und mehr an Bedeutung

gewinnen könnte. Die Verwendung von Dimerkomplexen der Form $[(L)_2(E_2H_n)]$ bietet dabei zahlreiche Optionen und besitzt enormes Weiterentwicklungspotential.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die Bindungssituation und die Reaktivität von NHC- und PMe_3 -Komplexen $[(\text{L})_m(\text{E}_m\text{H}_n)]$ ($m = 1, 2$; $n = 0 - 4$) der Gruppen 13 – 15 analysiert. Die Basis dafür bilden die synthetisch bekannte Hydrierung des Magnesium(I)-Dimers $[(\text{L})_2(\text{Mg}_2)]$ ($\text{L} = [(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]^-$ mit $\text{Mes} = \text{Mesityl}$) unter Dimerisierung zweier $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})(\text{AlH}_3)]$ zu $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{Al}_2\text{H}_4)]$ und einige weitere synthetisch bekannten Verbindungen $[(\text{L})_2(\text{E}_2)]$. Darüber hinaus ist auf bisher unbekannte Verbindungen $[(\text{L})_n(\text{E}_n\text{H}_m)]$ der Gruppen 13 – 15 ausgeweitet. Als Liganden sind die Modellsysteme NHC mit Methylliganden an N und PMe_3 verwendet.

Neben der Optimierung von Geometrien und der Berechnung von Reaktionsenergien der Komplexierung, Dimerisierung und Wasserstoffabspaltung sind diverse Bindungsanalysen durchgeführt. Dazu zählen die Energiedekompositionsanalyse mit ihrer Erweiterung der *Natural Orbitals for Chemical Valence* (EDA-NOCV) der Donor-Akzeptor-, sowie der E–E-Bindungen, außerdem die Bindungsindizes nach Wiberg (WBI) der E–H-, E–E- und Donor-Akzeptorbindungen, die NBO-Partialladungen der beteiligten Bindungsatome und die Untersuchung der Lewis-Struktur mittels NBO-Analyse.

Die Untersuchung der Hydrierung des Magnesium(I)-Dimers bezüglich der Einsetzbarkeit verschiedener Gruppe 13-Monomere $[(\text{L})(\text{EH}_3)]$ ergibt energetisch eine Vergünstigung der Reaktion bei der Verwendung schwererer Komplexe und des Phosphinliganden. Die für diese Reaktion relevante Dimerisierungsreaktion (**3**) zeigt eine weitere Verbesserung beim Einsatz von Gruppe 14- bzw. Gruppe 15-Monomeren.

Beide verwendete Liganden verfügen über ein HOMO eines freien Elektronenpaars, welches zur σ -Donierung fähig ist, die sich in der EDA-NOCV für die NHC-Liganden als stärker ausgeprägt darstellt als in PMe_3 . Das NHC-LUMO+1 zeigt allgemein bessere π -Rückdonierungseigenschaften als das analoge Orbital in PMe_3 , bei dem jedoch auch das orthogonale und energetisch entartete zweite LUMO+1 bei entsprechender Komplexsymmetrie zu π -Rückdonierung im Stande ist.

Mit wenigen Ausnahmen, die bereits durch stark unterschiedliche Bindungsmotive auffallen, ergibt die EDA-NOCV Donor-Akzeptorbindungen in den analysierten Komplexen der Gruppen 13 bis 15, die in den NHC-Verbindungen stärker sind als in denen des Phosphinliganden. Letztere weisen dafür stärkere E–E-Bindungen auf. Auch die Wiberg-Bindungsindizes der entsprechenden

Bindungen korrelieren mit diesem Befund. Die NBO-Analyse zeigt weiterhin deutlich höhere negative Partialladungen an den E_mH_n -Einheiten der Phosphinverbindungen, deren Grund auch in der geringeren π -Rückdonierung zum Phosphinliganden zu finden ist. Des Weiteren zeigt sich in der Form der Molekülorbitale und in der Analyse der Lewis-Struktur der Verbindungen ein Trend zur Stabilisierung von Elektronendichte und damit die Ausbildung freier Elektronenpaare an E für schwerere Komplexe innerhalb der Gruppen. Dies kann durch den *inert pair*-Effekt erklärt werden und wird durch den Einsatz von PMe_3 verstärkt.

Insgesamt haben die Komplexe der in der zweiten Periode angesiedelten Heteroatome Bor, Kohlenstoff und Stickstoff in der EDA-NOCV stärkere Donor-Akzeptor- und E–E-Bindungen als in ihren schwereren Homologen. Ebenso sind dort in der NBO-Analyse deutlich höhere Partialladungen am Mittelfragment zu finden, was unter anderem durch die hohen Elektronegativitäten dieser Atome begründet werden kann. In diesem Zusammenhang wird auch für die E–H-Bindungen eine protische Bindungssituation festgestellt im Gegensatz zu den hydridischen Bindungen in den schwereren Homologen.

Die Gruppe 13- $[(L)_2(E_2H_4)]$ zeigen alle eine *trans*-Anordnung der Liganden und eine C_s -Symmetrie. Die NBO-Analyse weist auf Einfachbindungen zwischen den E hin und die EDA-NOCV ergibt neben starker σ -Donierung der Liganden auch Anteile von π -Rückdonierung.

In $[(L)_2(E_2H_2)]$ der Gruppe 13 wird für die NHC-Komplexe von $E = B - Ga$ und für $[(PMe_3)_2(B_2H_2)]$ C_s -Symmetrie gefunden, in der die Heteroatome E mit den Wasserstoffatomen und den koordinierenden Ligandenatomen in einer Ebene liegen. Zu den Donor-Akzeptorbindungen tragen laut EDA-NOCV neben den starken σ -Donierungen auch π -Rückdonierungen aus den E–E-Bindungssignalen und π -Donierung aus den besetzten Liganden π -Orbitalen bei. Molekülorbitale und WBI deuten auf eine E–E-Doppelbindung hin.

In den übrigen Gruppe 13- $[(L)_2(E_2H_2)]$ liegt eine pyramidale Koordination an E vor und der Referenzzustand der E_2H_2 -Einheit unterscheidet sich von den zuvor betrachteten E_2H_2 in der Besetzung des hier vakanten E–E- π -Orbitals. In den starken σ -Donierungen kann ein wesentlicher Anteil aus Hybridisierung mit besetzten E_2H_2 -Orbitalen beobachtet werden. Die π -Rückdonierung aus dem in der Molekülebene liegenden π -Orbital an E_2H_2 , welches deutlich an E lokalisiert ist, spielt eine kleinere Rolle. Es zeigen sich vergleichsweise schwache Donor-Akzeptorbindungen in der EDA-NOCV. Zwar weisen die NBO-Ergebnisse auf eine Zweifachbindung zwischen den E-Atomen hin, jedoch ist die π -Bindung stark an den Zentralatomen lokalisiert.

In den Bor-Komplexen $[(L)_2(B_2)]$ liegt eine lineare L–B–B–L-Anordnung mit zueinander verdrehten Liganden vor. Neben den σ -Donierungen in die energetisch tiefen σ -Akzeptororbitale von B_2 wird bei den π -Rückdonierungen aus den B–B- π -Bindungsorbitalen mehr Elektronendichte verschoben. Laut NBO-Analyse der Lewis-Struktur und den WBI liegt eine Dreifachbindung zwischen den Boratomen mit einer σ - und zwei π -Bindungen vor.

Die Gruppe 13- $[(L)_2(E_2)]$ Komplexe mit L = NHC, E = Al – In und L = PMe_3 , E = Al – Ga haben *trans* angeordnete Liganden, die in der Molekülebene liegen. Hier finden sich mit der EDA-NOCV in den σ -Donierungen ebenso Beiträge aus der Hybridisierung besetzter E_2 -Fragmentorbitale. Neben der π -Rückdonierung aus dem E–E- π -Orbital liegt auch ein kleiner Beitrag von π -Donierung aus den besetzten NHC-Orbitalen vor. Die NBO-Analyse weist auf eine Bindungssituation mit einer σ -, einer π -Bindung und einer zusätzlichen, an E deutlich lokalisierten π -Bindung hin. Die WBI deuten auf eine Zweifachbindung hin.

Die Verbindung $[(PMe_3)_2(In_2)]$ verfügt über *gauche* angeordnete Liganden. Das im In_2 -Referenzzustand besetzte $2\sigma_g^+$ -Orbital doniert in der EDA-NOCV mit hoher Elektronendichteschift in die π -Akzeptororbitale von $(PMe_3)_2$. Der energetische Beitrag der σ -Donierungen ist aber größer. Die In–In-Bindung ist schwach und die Bindungssituation wird aufgrund der Form der Molekülorbitale und die NBO-Ergebnisse als ein Komplex mit In–In-Einfachbindung mit jeweils einem freien Elektronenpaar an In festgestellt.

Die Gruppe 14- $[(L)_2(E_2H_2)]$ -Verbindungen mit L = NHC, E = Si – Pb und L = PMe_3 haben C_2 -Symmetrie mit nahezu parallel zueinander ausgerichteten E–H-Bindungen. Die EDA-NOCV zeigt, dass diese Anordnung und elektronische Struktur von E_2H_2 neben den stark ausgeprägten σ -Donierungen eine ganze Reihe π -Rückdonierungen in verschiedene π -Akzeptororbitale der Liganden erlaubt. Die NBO-Analyse weist auf E–E-Einfachbindungen hin und jeweils ein freies Elektronenpaar je Atom E. Im Gegensatz dazu stehen die Wasserstoffatome in $[(NHC)_2(C_2H_2)]$ in verschiedene Richtungen von der C–C-Bindung ab. Die Lewis-Struktur in der NBO-Analyse ergibt neben einer C–C-Einfachbindung einen großen Doppelbindungscharakter für die Donor-Akzeptorbindungen. Dies wird durch die bessere π -Akzeptorfähigkeit der NHC-Liganden ermöglicht.

In den Gruppe 14- $[(L)_2(E_2)]$ -Komplexen mit L = NHC, E = Si – Pb und L = PMe_3 sind die Liganden *trans* angeordnet und stehen senkrecht zur Molekülebene. Dadurch wird die π -Rückdonierung aus dem hier besetzten $2\sigma_g^+$ -Orbital in die Liganden-Akzeptororbitale ermöglicht.

Wie zuvor bestand auch hier in der EDA-NOCV der Hauptanteil in den σ -Donorwechselwirkungen, in denen eine Beimischung besetzter E_2 -Orbitale stattfindet. In der NBO-Analyse und nach der Form der Molekülorbitale werden für die Bindungssituation E–E Doppelbindungen gefunden. Daneben liegt je ein Orbital eines freien Elektronenpaares an E vor. $[(NHC)_2(C_2)]$ zeigt wiederum eine nahezu lineare Struktur. Die EDA-NOCV zeigt, dass zum Einen starke σ -Donierung in die energetisch tief liegenden E_2 - σ -Orbitale stattfindet und dass außerdem die π -Rückdonierung aus dem hier besetzten π^* -Orbital unter enormer Verschiebung von Elektronendichte geschieht. Dementsprechend wird in der NBO-Analyse sowohl für die C–C als auch für die Donor-Akzeptorbindung eine Doppelbindung gefunden. Beide Bindungen weisen eine große Stärke auf.

Die Stickstoffverbindungen $[(L)_2(N_2)]$ verfügen über *trans* angeordnete Liganden. Die EDA-NOCV-Rechnungen ergeben sowohl eine energetische Dominanz als auch große Mengen verschobener Elektronendichte in den σ -Donierungen. Ebenfalls viel Elektronendichte wird bei der π -Rückdonierung aus dem senkrecht zur Molekülebene liegenden N_2 - π^* -Orbital verschoben, während weitere π -Rückdonierungen einen kleinen Beitrag liefern. In der NBO-Analyse und den WBI zeigt sich ein starker Doppelbindungscharakter in den N–Ligand-Bindungen. Des Weiteren liegt eine N–N-Einfachbindung, sowie ein freies Elektronenpaar an N vor. Die schwereren Homologen der Gruppe 15- $[(L)_2(E_2)]$ mit $E = P - Bi$ zeigen eine *gauche*-Anordnung der Liganden. Aus der EDA-NOCV geht nicht zweifelsfrei hervor, in welchem Referenzzustand die E_2 -Einheit vorliegt. Zur Beschreibung der Bindungssituation eignet sich die EDA-NOCV der Donor- Akzeptorbindung für diese Verbindungen daher nicht gut. Für die Bindungssituation kann in der NBO-Analyse kein einheitliches Bild gefunden werden, aber ein plausibler Beschreibungsansatz ist das Vorliegen einer E–E-, sowie Donor-Akzeptor-Einfachbindung mit jeweils zwei freien Elektronenpaaren an jedem E.

Die thermodynamische Untersuchung der Komplexierungsreaktion zu den Monomeren zeigt, dass diese bei Verwendung des Carbenliganden und für Komplexe höherer Gruppen günstiger ist. Innerhalb der Gruppen sind die Reaktionen für Komplexe der E kleinerer Perioden exergonischer. In den Dimerisierungsreaktionen sowie Reduktionen unter H_2 -Abspaltung können zwar ebenso Vergünstigungen bei Verwendung von Komplexen höherer Gruppen festgestellt werden, jedoch ist der Einsatz der Phosphinkomplexe mit Heteroatomen E höherer Ordnungszahl energetisch besser. Die Dimerisierungsreaktion ist die für die Hydrierung des Magnesium(I)-Dimers relevante Reaktion. Diese sollte also für Phosphinkomplexe schwerer Gruppe 15-E exergonischer verlaufen.

Allerdings ist dort das Gewichtsverhältnis zwischen dem Komplexgewicht und der speicherbaren Menge an Wasserstoff sehr schlecht.

7. Summary

In the present work the bonding situation and the reactivity of NHC and PMe_3 complexes $[(\text{L})_m(\text{E}_m\text{H}_n)]$ ($m = 1, 2$; $n = 0 - 4$) of group 13 to 15 was analyzed. The starting point was the synthetically known hydrogenation of the magnesium(I) dimer $[(\text{L})_2(\text{Mg}_2)]$ ($\text{L} = [(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]^-$ with $\text{Mes} = \text{mesityl}$) via dimerization of two $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})(\text{AlH}_3)]$ giving $[(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2(\text{Al}_2\text{H}_4)]$ and some other synthetically known compounds $[(\text{L})_n(\text{E}_n\text{H}_m)]$. Furthermore, the study was expanded towards as yet unknown compounds $[(\text{L})_n(\text{E}_n\text{H}_m)]$ of groups 13 to 15. Model systems of the ligands NHC with methyl groups on nitrogen and PMe_3 were employed.

In addition to the optimization of geometries and the calculations of reaction energies of the complexation, dimerization and hydrogen elimination various bonding analyses were carried out. This includes energy decomposition analysis with its extension *natural orbitals for chemical valence* (EDA-NOCV) of the donor-acceptor and E–E bonds, Wiberg bond indices (WBI) of the E–H, E–E and donor-acceptor bonds, NBO partial charges of the involved bond atoms and the investigation of the Lewis structure by NBO analysis.

The investigation of the hydrogenation of the magnesium(I) dimer focused on the applicability of different group 13 monomers $[(\text{L})(\text{EH}_3)]$ yielding an energetic improvement of the reaction for heavier complexes and by utilization of the phosphine ligand. Also, the connected dimerization reaction (3) is favoured when group 14 or group 15 monomers are used.

Both employed ligands exhibit a free electron pair as HOMO which is capable of σ donation. In the EDA-NOCV, the latter is found to be more pronounced for the NHC ligands than for PMe_3 . The LUMO+1 of NHC shows better π backdonation abilities than its orbital analogue of PMe_3 , however, in PMe_3 there is a second orthogonal and energetically degenerate LUMO+1 which can participate in π backdonation if the symmetry of the complex is accordingly.

With scarce exceptions, which already stand out by highly different bonding motives, the EDA-NOCV results in donor-acceptor bonds that are stronger for the NHC compounds than for the phosphine ligated for the analyzed group 13 to 15 complexes. In return, the latter show stronger E–E bonds. The WBI of the corresponding bonds supports these findings. Furthermore, the NBO analysis shows considerably higher negative partial charges for the E_mH_n moieties of the phosphine compounds. This is also due to the lower π backdonation to PMe_3 . The shape of the molecular orbitals and the analysis of the Lewis structure of the compounds show a trend towards

stabilization of electron density on E and thus the formation of free electron pairs for heavier complexes within the groups. This can be explained by the *inert pair* effect and is enforced by the use of the PMe_3 ligand.

Overall the complexes of the heteroatoms boron, carbon and nitrogen of the second period of the periodic table exhibit stronger donor-acceptor and E–E bonds than their heavier homologues. Also NBO analysis gives considerably higher partial charges in the centre moiety which may be explained by the higher electronegativity of these atoms. In contrast to the heavier homologues there is also a protic bonding situation found for the E–H bonds for the lighter complexes.

The group 13 $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_4)]$ compounds all show a *trans* arrangement of the ligands and possess C_s symmetry. NBO analysis indicates single bonds between the atoms E and the EDA-NOCV gives strong σ donations from the ligands and smaller parts of π backdonation.

The $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ complexes of the group 13 NHC complexes of $\text{E} = \text{B} - \text{Ga}$ and $[(\text{PMe}_3)_2(\text{B}_2\text{H}_2)]$ have C_s symmetry in which the heteroatoms E lie in one plane with the hydrogen atoms and the coordinating atoms of the ligands. According to the EDA-NOCV the contributions to the donor-acceptor bonds consist of strong σ donations, π backdonations from the E–E bonding orbitals and π donations from occupied π orbitals of the ligands. Molecular orbitals and WBI indicate an E–E double bond.

In the remaining group 13 $[(\text{L})_2(\text{E}_2\text{H}_2)]$ compounds the atoms E are pyramidally coordinated and the reference state of the E_2H_2 moiety is different than that of the previously examined E_2H_2 with respect to the occupation of the E–E π orbital which is now left vacant. A significant contribution from hybridization with occupied E_2H_2 orbitals can be found in the strong σ donations. The π backdonation from the E_2H_2 π orbital within the plane of the molecule is less important. The EDA-NOCV gives comparably weak donor-acceptor bonds. Although the NBO results indicate a double bond between the atoms E, the π bond is strongly localized on the central atoms.

There is a linear arrangement $\text{L}-\text{B}-\text{B}-\text{L}$ in the boron complexes $[(\text{L}_2)(\text{B}_2)]$ where the ligands are twisted towards each other. The σ donation takes place into the energetically low lying σ accepting orbitals of B_2 while there is more electron density shifted in the π backdonations from the $\text{B}-\text{B}$ π bonding orbitals. According to the NBO analysis of the Lewis structure and the WBI there is a triple bond present between the boron atoms consisting of a σ and two π bonds.

The group 13 complexes $[(L)_2(E_2)]$ of $L = \text{NHC}$, $E = \text{Al} - \text{In}$ and $L = \text{PMe}_3$, $E = \text{Al} - \text{Ga}$ have *trans* coordinated ligands lying in the plane of the molecule. As seen before, the σ donations contain contributions of hybridization occupied E_2 fragment orbitals. Besides π backdonation from the $E-E$ π orbital there also is a small share of π donation from the occupied NHC orbitals. The NBO analysis implies a bonding situation of one σ bond, one π bond and an additional π bond which is strongly localized at E. The WBI indicate a double bond.

The compound $[(\text{PMe}_3)_2(\text{In}_2)]$ exhibits *gauche* coordinated ligands. According to the EDA-NOCV, the $2\sigma_g^+$ orbital, which is occupied in the reference state of In_2 , donates into the π accepting orbitals on $(\text{PMe}_3)_2$ with a strong shift of electron density. However, the energetic contribution of the σ donations is larger. The In-In bond is weak and by the shape of the molecular orbitals and the NBO results the bonding situation is denoted as a complex with an In-In single bond and a free electron pair on each In.

Group 14 $[(L)_2(E_2H_2)]$ species with $L = \text{NHC}$, $E = \text{Si} - \text{Pb}$ and $L = \text{PMe}_3$ have C_2 symmetry with nearly parallel aligned E-H bonds. The EDA-NOCV shows that besides distinctive σ donations there is a range of different π backdonations allowed by this parallel arrangement of the E-H bonds and the corresponding electronic structure of E_2H_2 . NBO analysis indicates E-E single bonds and a free electron pair on each atom E. In contrast, the hydrogen atoms in $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2\text{H}_2)]$ point into different directions from the C-C bond. The Lewis structure of the NBO analysis results in a C-C single bond and a high double bonding character of the donor-acceptor bonds. This is enabled by the higher π accepting ability of the NHC ligand.

There is a *trans* arrangement of the ligands in group 14 $[(L)_2(E_2)]$ of $L = \text{NHC}$, $E = \text{Si} - \text{Pb}$ and $L = \text{PMe}_3$. The ligands lie perpendicular to the molecular plane which allows π backdonation from the occupied $2\sigma_g^+$ orbital into the accepting orbitals of the ligands. As seen before in the EDA-NOCV, the main contribution comes from the σ donations where hybridization by occupied E_2 orbitals was incorporated. The NBO analysis and the shape of the molecular orbitals indicate an E-E double bond and an orbital of free electron pairs on each E. There is a nearly linear structure in $[(\text{NHC})_2(\text{C}_2)]$. The EDA-NOCV shows strong σ donations into the energetically low lying E_2 σ orbitals and additionally π backdonation from the occupied π^* orbital of C_2 where a large amount of electron density is shifted. Accordingly, the NBO results give a double bond for the C-C and the donor-acceptor bond respectively. Both bonds are very strong.

The nitrogen compounds $[(L)_2(N_2)]$ exhibit *trans* arranged ligands. The EDA-NOCV suggests both an energetic dominance and a large amount of shifted electron density from the σ donations. Likewise, the π backdonation from the N_2 π^* orbital perpendicular to the molecular plane occurs with a large electron density shift whereas other π backdonations only contribute slightly. In the NBO analysis and according to the WBI there is a strong double bonding character in the N-ligand bonds. Additionally, a N–N single bond and orbitals of one electron pair on each N are implied. In the heavier group 15 homologues $[(L)_2(E_2)]$ the ligands coordinate in a *gauche* fashion. From the EDA-NOCV the reference state of E_2 can't be determined without doubt. Therefore, the EDA-NOCV of the donor-acceptor bond is not well suited for the description of the bonding situation in these molecules. The NBO analysis cannot give a consistent picture for the bonding situation. A plausible explanation approach is the existence of one E–E and one donor-acceptor single bond with two free electron pairs on each E.

The thermodynamic investigation of the complexation reaction resulting in the monomers shows a preference towards the application of the NHC ligand and complexes of higher groups. Within the groups the reaction was more exergonic for complexes of E of lower periods. The dimerization reaction such as the reduction under H_2 elimination shows the same trend concerning the utilization of complexes of higher groups, however, the application of phosphine complexes with heteroatoms E of higher atomic number are energetically more favoured. The dimerization reaction corresponds to the relevant reaction in the hydrogenation of the magnesium(I) dimer. It should proceed more exergonic for phosphine complexes of heavy group 15 atoms E. Though the mass ratio of the complex weight and the storable amount of hydrogen is quite bad.

8. Literaturverzeichnis

¹ International Energy Agency (2012), *CO2 Emissions from Fuel Combustion 2012*, OECD Publishing.

² Bundesrat (2011), *Atomausstieg beschlossen*. Pressemitteilung 106/2011 vom 08.07.2011. Online unter: http://www.bundesrat.de/cln_340/nn_8396/DE/presse/pm/2011/106-2011.html.

³ F. de Bruijn, *Green Chem.* **2005**, 7, 132-150.

⁴ A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2009**, 13, 2430-2440.

⁵ J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 73-82.

⁶ S. W. Jorgensen, *Curr. Opin. Solid St. M.* **2011**, 15, 39-43.

⁷ L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353-358.

⁸ U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6608-6630.

⁹ Y. Sun, L. Wang, W. A. Amer, H. Yu, J. Ji, L. Huang, J. Shan, R. Tong, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2013**, 23, 270-285.

¹⁰ S. H. Jhung, J. W. Yoon, J. S. Lee, J.-S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6502-6507.

¹¹ N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 200, 1127-1129.

¹² D. Pukazhselvan, V. Kumar, S. K. Singh, *Nano Energy* **2012**, 1, 566-589.

¹³ P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **2002**, 420, 302-304.

¹⁴ I. P. Jian, P. Jain, A. Jain, *J. Alloys Compd.* **2010**, 503, 303-339.

¹⁵ P. Larsson, C. M. Araújo, J. A. Larsson, P. Jena, R. Ahuja, *PNAS* **2008**, 105, 8227-8231.

¹⁶ S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754-1757.

- ¹⁷ S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219-9223.
- ¹⁸ Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang, P. Yang, B. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4210-4211.
- ¹⁹ S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, C. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938-955.
- ²⁰ S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973-2977.
- ²¹ S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4156-4160.
- ²² A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18727-18729.
- ²³ S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 865-869.
- ²⁴ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- ²⁵ Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- ²⁶ A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701-9704.
- ²⁷ C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855-9857.
- ²⁸ J. Grüneberg, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 154-155.
- ²⁹ S. Shaik, H. S. Rzepa, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3020-3033.
- ³⁰ G. Frenking, M. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5922-5925.
- ³¹ D. Danovich, S. Shaik, H. S. Rzepa, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5926-5928.
- ³² Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.

- ³³ Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298-3299.
- ³⁴ H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- ³⁵ R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chem. Commun.* **2002**, 1196-1197.
- ³⁶ R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2446-2451.
- ³⁷ G. E. Ball, M. L. Cole, A. I. McKay, *Daltan Trans.* **2012**, *41*, 946-952.
- ³⁸ S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *676*, 36-51.
- ³⁹ S. Hünig, G. Kießlich, F. Linhart, H. Schlaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *752*, 182-195.
- ⁴⁰ R. Appel, R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 805-805.
- ⁴¹ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- ⁴² M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435.
- ⁴³ Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- ⁴⁴ Y. Wang, G. H. Robinson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2-11.
- ⁴⁵ R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877-3923.
- ⁴⁶ M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6290-6299.
- ⁴⁷ W. Heisenberg, *Quantentheorie und Philosophie*, Reclams Universal-Bibliothek Nr. 9948, Stuttgart **2008**.
- ⁴⁸ A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., Mineola, New York **1996**.

- ⁴⁹ I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey **2000**.
- ⁵⁰ F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester **1999**.
- ⁵¹ W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- ⁵² W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- ⁵³ R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York **1989**.
- ⁵⁴ E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361-376.
- ⁵⁵ M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457-484.
- ⁵⁶ D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc* **1928**, 24, 89-110.
- ⁵⁷ D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 111-132.
- ⁵⁸ V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126-148.
- ⁵⁹ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293-1322.
- ⁶⁰ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69-89.
- ⁶¹ G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, 205, 541-552.
- ⁶² P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, 2, 207-322.
- ⁶³ R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1697-1708.
- ⁶⁴ C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618-622.
- ⁶⁵ S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095-9102.
- ⁶⁶ T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 569-579.
- ⁶⁷ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864-871.

- ⁶⁸ W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- ⁶⁹ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1941**, *81*, 385-390.
- ⁷⁰ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- ⁷¹ A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- ⁷² J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- ⁷³ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- ⁷⁴ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- ⁷⁵ P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- ⁷⁶ L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221-7230.
- ⁷⁷ R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119-5121.
- ⁷⁸ C.-K. Skylaris, L. Gagliardi, N.C. Handy, A.G. Ioannou, S. Spencer, A. Willetts, *J. Mol. Struc. (Theochem)* **2000**, *501-502*, 229-239.
- ⁷⁹ P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- ⁸⁰ A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 891-921.
- ⁸¹ P. A. M. Dirac, *Roy. Soc. Proc. A* **1928**, *117*, 610-624.
- ⁸² P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. Lon. A* **1928**, *118*, 351-361.
- ⁸³ C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394-404.
- ⁸⁴ J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundquist, A.-M. Martensson-Pendrill, *J. Phys. B* **1986**, *18*, 2799-2815.
- ⁸⁵ E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597-4610.
- ⁸⁶ W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.

- ⁸⁷ J. C. Phillips, L. Kleinmann, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287-294.
- ⁸⁸ K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236-1244.
- ⁸⁹ T. Ziegler, *Theoret. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1-10.
- ⁹⁰ M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 347-355.
- ⁹¹ M. Mitoraj, A. Michalak, *Organomet.* **2007**, *26*, 6576-6580.
- ⁹² A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933-1939.
- ⁹³ R. F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *51*, 187-200.
- ⁹⁴ R. F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *61*, 589-601.
- ⁹⁵ M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962-975.
- ⁹⁶ J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218.
- ⁹⁷ A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066-4073.
- ⁹⁸ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- ⁹⁹ A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- ¹⁰⁰ K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083-1096.
- ¹⁰¹ R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- ¹⁰² F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- ¹⁰³ D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- ¹⁰⁴ K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- ¹⁰⁵ P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511-518.

- ¹⁰⁶ P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535-9538.
- ¹⁰⁷ P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- ¹⁰⁸ G. A. Zhurko, *Chemcraft*, www.chemcraft.org (Stand: 28.04.2009)
- ¹⁰⁹ J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **1975**, *9*, 229-236.
- ¹¹⁰ F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1-86.
- ¹¹¹ G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, J. A. van Gisbergen, J. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.
- ¹¹² J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernoojs, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483-509.
- ¹¹³ J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method; Internal Report* (auf niederländisch), Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande **1984**.
- ¹¹⁴ P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. Baerends, *Int. J. Quant. Chem.* **1988**, *33*, 87-113.
- ¹¹⁵ G. Te Velde, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84-98.
- ¹¹⁶ ADF-GUI 2010, SCM, Amsterdam, Niederlande, <http://www.scm.com>.
- ¹¹⁷ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

- ¹¹⁸ NBO 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **1996**.
- ¹¹⁹ S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938-955. CCDC: 745089.
- ¹²⁰ S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 865-869. CCDC: 758128.
- ¹²¹ S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 9219-9223. CCDC: 697970.
- ¹²² S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757. CCDC: 697965.
- ¹²³ A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18727-18729.
- ¹²⁴ X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11511-11520.
- ¹²⁵ V. Brites, M. Guitou, C. Léonard, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054314.
- ¹²⁶ Ch. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- ¹²⁷ Ch. Boehme, G. Frenking, *Organomet.* **1998**, *17*, 5801-5809.
- ¹²⁸ P. Pyykkö, N. Runeberg, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 623-628.
- ¹²⁹ R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567.
- ¹³⁰ N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, *Organomet.* **2009**, *28*, 4283-4287.
- ¹³¹ S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- ¹³² Ch. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046.
- ¹³³ N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organomet.* **1997**, *16*, 442-448.
- ¹³⁴ Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413. CCDC: 673316.

- ¹³⁵ R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 203-210. CCDC: 183314.
- ¹³⁶ M. L. Cole, S. K. Fufari, M. Klotz, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2934-2940. CCDC: 714188.
- ¹³⁷ C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, 19, 4852-4857.
- ¹³⁸ Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412-12413. CCDC: 673315.
- ¹³⁹ S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nature Chem.* **2010**, 2, 865-869. CCDC: 758129.
- ¹⁴⁰ Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3298-3299. CCDC: 691596.
- ¹⁴¹ H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420-1422. CCDC: 868975.
- ¹⁴² R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 353-357.
- ¹⁴³ P. Schwerdtfeger, G. A. Heatz, M. Dolg, M. A. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7518-7527.
- ¹⁴⁴ L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11693-11698.
- ¹⁴⁵ A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017-1032.
- ¹⁴⁶ V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8741-8753.
- ¹⁴⁷ F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7990-7994.
- ¹⁴⁸ G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6648-6655.
- ¹⁴⁹ T. J. Dudley, M. S. Gordon, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 751-762.
- ¹⁵⁰ J. C. Stephens, E. E. Bolton, H. F. Schaefer III, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 119-

123.

¹⁵¹ D. B. Chesnut, *Chem. Phys.* **2006**, *321*, 269-276.

¹⁵² H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448-4457.

¹⁵³ K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*; Can Nostrand-Reinhold, New York **1979**.

¹⁵⁴ S. A. Couchman, N. Holzmann, G. Frenking, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 11375-11384.

¹⁵⁵ K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2320-2322.

¹⁵⁶ C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7335-7345.

¹⁵⁷ F. Weinhold, C. R. Landis, *Science* **2007**, *316*, 61-63.

¹⁵⁸ M. P. Mitoraj, M. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962-975.

¹⁵⁹ P. M. Dias, M. E. Minas de Piedada, J. A. Martinho Simoes, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 737-807.

¹⁶⁰ G. Frison, H. Grützmacher, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 285-291.

¹⁶¹ G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, *Organomet.* **2002**, *21*, 2921-2930.

¹⁶² V. P. Ananikov, K. G. Musaev, K. Morokuma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5390-5399.

¹⁶³ P. S. Bryan, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 553-559.

¹⁶⁴ F. R. Bennett, F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, N. K. Roberts, *Organomet.* **1992**, *11*, 1457-1459.

¹⁶⁵ C. Y. Tang, R. A. Coxall, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Kettle, S. Parsons, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, A. R. Turner, *Dalton Trans.* **2003**, 3526-3533. CCDC: 212672.

- ¹⁶⁶ D. E. Hibbs, C. Jones, N. A. Smithies, *Chem. Comm.* **1999**, 2, 185-186. CCDC: 113606.
- ¹⁶⁷ W. Vandoorne, A. W. Cordes, G. W. Hunt, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1686-1689.
- ¹⁶⁸ L. S. Bartell, L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 512-515.
- ¹⁶⁹ J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1477-1480.
- ¹⁷⁰ D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7657-7668.
- ¹⁷¹ S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcom, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 6987-6989. CCDC: 819208.
- ¹⁷² K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Comm.* **2009**, 7119-7121.
- ¹⁷³ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069-1071. CCDC: 687305.
- ¹⁷⁴ A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9701-9704. CCDC: 749451.
- ¹⁷⁵ C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9855-9857. CCDC: 892557.
- ¹⁷⁶ E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin **2002**.
- ¹⁷⁷ M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2322-2324.
- ¹⁷⁸ M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 413-416.
- ¹⁷⁹ Ch. Pak, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 11232-11242.
- ¹⁸⁰ P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276-281.
- ¹⁸¹ E. Ventura, M. Dallos, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1702-1713.
- ¹⁸² M. R. Nimlos, L. B. Harding, G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5116-5124.

- ¹⁸³ D. A. Hostutler, H. Li, D. J. Clouthier, G. Wannous, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4135-4141.
- ¹⁸⁴ G. Pacchioni, *Mol. Phys.* **1985**, *55*, 211-223.
- ¹⁸⁵ P. Su, J. Wu, J. Gu, W. Wu, S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 121-130.
- ¹⁸⁶ M. Reinmuth, Ch. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 83-90.
- ¹⁸⁷ C. R. Brazier, R. S. Ram, P. F. Bernath, *J. Mol. Spec.* **1986**, *120*, 381-402.
- ¹⁸⁸ N. Ohashi, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spec.* **1984**, *103*, 337-349.
- ¹⁸⁹ H. Fujiwara, K. Kobayashi, H. Oseki, S. Saito, A. I. Jaman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1045-1051.
- ¹⁹⁰ M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov, E. H. Fink, *J. Mol. Spec.* **1996**, *179*, 79-84.
- ¹⁹¹ A. M. R. P. Bopegedera, C. R. Braizier, P. F. Bernath, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 301-305.
- ¹⁹² M. Reinmuth, Ch. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 83-90. CCDC: 770437
- ¹⁹³ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971. CCDC: 712866 und 712867.
- ¹⁹⁴ M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435. CCDC: 748495.
- ¹⁹⁵ P. E. Cade, K. D. Sales, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1973-2003.
- ¹⁹⁶ P. K. Carroll, A. T. Nulty, *J. Mol. Spec.* **1980**, *79*, 62-71.
- ¹⁹⁷ K. Balasubramanian, *J. Mol. Spec.* **1987**, *121*, 465-473.
- ¹⁹⁸ K. Balasubramanian, J. Li, *J. Mol. Spec.* **1989**, *135*, 169-187.
- ¹⁹⁹ K. K. Das, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, G. Hirsch, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4518-4530.

A. Abkürzungsverzeichnis

° C	Celsius ($x + 273,15$ K)
Å	Ångstrom ($= 10^{-10}$ m)
Ar	Aromat
BS	Basissatz
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
D _e	Dissoziationsenergie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
ECP	<i>effective core potential</i> (Effektives Kernpotential)
EDA	Energiedekompositionsanalyse
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
ⁱ Pr	Isopropyl
K	Kelvin
kcal/mol	Kilokalorien pro Mol
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)

MO	Molekülorbital
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
NBO	<i>natural bond orbital</i>
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NOCV	<i>Natural Orbitals for Chemical Valence</i>
n/a	<i>not available</i> (nicht verfügbar)
OECD	<i>Organisation for Economic Co-Operation and Developement</i>
PAFC	<i>Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PES	<i>Potential energy surface</i> (Potentialenergie-Hyperfläche)
Ph	Phenyl
R	Gaskonstante ($R = 8.31451 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$)
RI	<i>resolution of identity</i>
SCS	<i>spin-component scaled</i> (spinkomponenten-skaliert)
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i> (einfach besetztes Molekülorbital)
ZORA	<i>zeroth-order regular approximation</i>

B. Geometrien und Energien berechneter Moleküle

Kartesische Koordinaten und die entsprechenden SCF-Energien aller in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen befinden sich auf der beiliegenden CD-ROM.

C. Akademischer Lebenslauf

Persönliche Informationen

Name: Nicole Holzmann
Geburtsdatum: 27.12.1982 in Frankfurt am Main, Deutschland
Adresse, dienstlich: Nicole Holzmann
Fachbereich Chemie, AK Frenking
Hans-Meerwein-Straße
35032 Marburg
E-Mail: holzmann@staff.uni-marburg.de

Wissenschaftlicher Werdegang

Seit 10/2008 Doktorandin an der Philipps-Universität Marburg
Betreuer: Prof. Dr. Gernot Frenking, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg

09/2008 Diplom an der Philipps-Universität Marburg
Diplomarbeit: *MD-Simulation an Protein-Ligand-Komplexen am Beispiel der Serinprotease Trypsin*
Betreuer: Prof. Dr. Gerhard Klebe, Fachbereich Pharmazie, Philipps-Universität Marburg

10/2005 – 09/2008 Hauptstudium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg

10/2004 – 07/2005 Auslandsaufenthalt an der University of Bristol, Groß Britannien
Projektarbeit: *Unexpected Products in Heck Reactions of Biarylhalides. Computational Analysis of possible Pathways*
Betreuer: Dr. Jeremy N. Harvey, School of Chemistry, University of Bristol

10/2002 – 09/2004 Grundstudium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

06/2002 Abitur an der Christian-Wirth-Schule, Usingen.

Publikationen und Beiträge zu Konferenzen

1. K. Mondal, H. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann, G. Frenking, A. Meents, M. Hermann, *Formation of a 1,4-Diamino-2,3-disila-1,3-butadiene Derivative*, submitted to *J. Am. Chem. Soc.* **2013**.
2. N. Holzmann, G. Frenking, *Differences in Bonding Modes of Dimeric Main Group Complexes $[(L)_2(E_2)]$ ($L = \text{NHC}$, PMe_3)*, Book of Abstracts, 49. Symposium für Theoretische Chemie, Erlangen **2013**.
3. N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Comparative Study of Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Stabilized Group 13 Adducts $[L(\text{EH}_3)]$ and $[L_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$* , *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6467-6479.
4. S. A. Couchman, N. Holzmann, G. Frenking, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Beryllium Chemistry the Safe Way: A Theoretical Evaluation of low Oxidation State Beryllium Compounds*, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11375-11384.
5. N. Holzmann, D. Dange, C. Jones, G. Frenking, *Dinitrogen as Double Lewis Acid: Structure and Bonding of Triphenylphosphinazine $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$* , *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3004-3008.
6. G. Frenking, N. Holzmann, *A Boron-Boron Triple Bond*, *Science* **2012**, 336, 1394-1395.
7. C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *An N-Heterocyclic Carbene Adduct of Diatomic Tin, $\text{Sn}=\text{Sn}$* , *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9855-9857.
8. N. Holzmann, G. Frenking, *Structures and Stabilities of Group 13 Adducts $(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_n)$ ($\text{E} = \text{B} - \text{In}$)*, Book of Abstracts, MOLMOD2011 conference, "Modeling of Molecular Properties", Heidelberg **2011**.
9. C. Jones, S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Preparation, Characterization and Theoretical Analysis of Group 14 Element(I) Dimers: A Case Study of Magnesium(I) Compounds as Reducing Agents in Inorganic Synthesis*, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12315-12325.
10. N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Structures and Stabilities of Group 13 Adducts $[(\text{NHC})(\text{EH}_3)]$ and $[(\text{NHC})_2(\text{E}_2\text{H}_n)]$ ($\text{E} = \text{B to In}$; $\text{X} = \text{H, Cl}$; $n = 4, 2, 0$; $\text{NHC} = \text{N-Heterocyclic Carbene}$) and the Search for Hydrogen Storage Systems: A Theoretical Study*, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13517-13525.
11. W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *The Reaction of BeCl_2 with Carbodiphosphorane $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$: Experimental and Theoretical Studies*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1702-1710.

12. A. Avramopoulos, J. B. Li, N. Holzmann, G. Frenking, M. G. Papadopoulos, *On the Stability, Electronic Structure and Nonlinear Optical Properties of HXeOXeF and FXeOXeF*, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10226-10236.
13. T. Brandt, N. Holzmann, L. Miley, M. Khayat, Ch. Wegscheid-Gerlach, B. Baum, A. Heine, D. Hangauer, G. Klebe, *Congeneric but still Distinct: How closely related Trypsin Ligands exhibit Different Thermodynamic and Structural Properties*, *J. Mol. Biol.* **2011**, *405*, 1170-1187.
14. N. Holzmann, G. Frenking, *Analysis of an NHC Adduct of Al₂H₄ and an Al₆H₆ Complex*, Book of Abstracts, International Symposium on Theoretical and Computational Chemistry, Mühlheim an der Ruhr **2010**.
15. S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Synthesis of a Stable Adduct of Dialane(4) (Al₂H₄) via Hydrogenation of a Magnesium(I) Dimer*, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 865-869.
16. G. Frenking, N. Holzmann, B. Neumüller, K. Dehnicke, *[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] – A Donor-Acceptor Complex of Beryllium with the Ligand Bis(diphenylphosphanyl)methane*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1772-1775.
17. N. Holzmann, G. Frenking, *Investigation of the Cobalt-Catalyzed Formation of [2+2] and Alder-ene Compounds*, Book of Abstracts, 45. Symposium für Theoretische Chemie, Neuss **2009**.
18. J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, C. M. Bathelt, J.-L. Carreon-Macedo, T. Gallagher, N. Holzmann, A. J. Mulholland, R. Robiette, *QM and MM Studies of Selectivity in Organic and Bioorganic Chemistry*, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 608-615.